BEILSTEINS HANDBUCH
DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

ERSTES ERGÄNZUNGSWERK

DIE LITERATUR VON 1910—1919 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEARBEITET VON

FRIEDRICH RICHTER

ELFTER UND ZWÖLFTER BAND

ALS ERGÄNZUNG DES ELFTEN UND ZWÖLFTEN BANDES DES HAUPTWERKES

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the
Alien Property Custodian under License No. A-149

Photo-Lithoprint Reproduction
EDWARDS BROTHERS, INC.
LITHOPRINTERS
ANN ARBOR, MICHIGAN
1942

BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1933

Mitarbeiter:

MARGARETE BAUMANN
GERTRUD BEREND
JAKOB BIKERMAN
OLGA DIETRICH
EDITH JOSEPHY
HEDWIG KUH
GERHARD LANGER
HERMANN MAYER
RUDOLF OSTERTAG
FRITZ RADT

Inhalt.

Zweite Abteilung.

Isocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

V. Sulfinsäuren.

VI. Sulfonsäuren.

VII. Seleninsäuren und Selenonsäuren.

VIII. Tellurinsäuren.

IX. Amine.

A. Monoamine.

Verzeichnis der Abkürzungen für die wichtigsten Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
A.	LIEBIGS Annalen der Chemie
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique (seit 1914 geteilt in: Annales de Chimie und Annales de Physique)
Am.	American Chemical Journal
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society
Ann. Phys.	Annalen der Physik (WIEN und PLANCK)
Ann. Physique	Annales de Physique
Ar.	Archiv der Pharmazie
Ar. Pth.	Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France
Chem. N.	Chemical News
Ch. I.	Chemische Industrie
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches
Fr.	Zeitschrift für analytische Chemie (FRESENIUS)
G.	Gazzetta Chimica Italiana
H.	Zeitschrift für physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER)
Helv.	Helvetica Chimica Acta
J. biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry
J. Chim. phys.	Journal de Chimie physique
J. phys. Chem.	Journal of Physical Chemistry
J. pr.	Journal für praktische Chemie
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen
M.	Monatshefte für Chemie
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle
Ph. Ch.	Zeitschrift für physikalische Chemie
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)
Soc.	Journal of the Chemical Society of London
Z. ang. Ch.	Zeitschrift für angewandte Chemie
Z. anorg. Ch.	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Z. Biol.	Zeitschrift für Biologie
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft

Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen.

Jahr	A.	A. ch.	Am.	Am. Soc.	Ann. Phys.	Ar. Pth.	Ar.	B.	Bio-chem. J.	Bio. Z.	Bl.
1910	372—377	[8] 19—21	43—44	32	[4] 31—33	62—63	248	43		23—29	[4] 7
1911	378—385	22—24	45—46	33	34—36	64—66	249	44		30—37	9
1912	386—394	25—27	47—48	34	37—39	67—70	250	45		38—47	11
1913	395—402	28—30	49—50	35	40—42	71—74	251	46	7	48—57	13
1914	403—406	[9] 1—2		36	43—45	75—77	252	47	8	58—67	15
1915	407—410	3—4		37	46—48	78	253	48	9	68—71	17
1916	411	5—6		38	49—51	79	254	49	10	72—77	19
1917	412—413	7—8		39	52—54	80—81	255	50	11	78—84	21
1918	414—417	9—10		40	55—57	82—83	256	51	12	85—92	23
1919	418—419	11—12		41	58—60	84	257	52	13	93—100	25
1920	420—421	13—14		42	61—63	85—88	258	53	14	101—112	27
1921	422—425	15—16		43	64—66	89—91	259	54	15	113—126	29
1922	426—429	17—18		44	67—69	92—95	260	55	16	127—133	31
1923	430—434	19—20		45	70—72	96—100	261	56	17	134—143	33
1924	435—440	[10] 1—2		46	73—75	101—104	1924	57	18	144—154	35
1925	441—445	3—4		47	76—78	105—110	1925	58	19	155—166	37
1926	446—450	5—6		48	79—81	111—118	1926	59	20	167—179	39
1927	451—459	7—8		49	82—84	119—126	1927	60	21	180—191	41
1928	460—467	9—10		50	85—87	127—138	1928	61	22	192—203	43
1929	468—476	11—12		51	[5] 1—3	139—146	1929	62	23	204—216	45
1930	477—484	13—14		52	4—6	147—158	1930	63	24	217—229	47
1931	485—491	15—16		53	8—11	159—162	1931	64	25	230—243	49

Jahr	Chem. N.	Ch. I.	Ch. Z.	C. r.	Fr.	G.	H.	Helv.	J. biol. Chem.	J. Chim. phys.	J. phys. Chem.	J. pr.	M.	P.C.H.
1910	101—102	33	34	150—151	49	40	64—70		8	8	14	[2] 81—82	31	51
1911	103—104	34	35	152—153	50	41	71—76		9—10	9	15	83—84	32	52
1912	105—106	35	36	154—155	51	42	77—82		11—13	10	16	85—86	33	53
1913	107—108	36	37	156—157	52	43	83—88		14—16	11	17	87—88	34	54
1914	109—110	37	38	158—159	53	44	89—93		17—19	12	18	89—90	35	55
1915	111—112	38	39	160—161	54	45	94—96		20—23	13	19	91—92	36	56
1916	113—114	39	40	162—163	55	46	97—98		24—28	14	20	93—94	37	57
1917	115—116	40	41	164—165	56	47	99—100		29—32	15	21	95—96	38	58
1918	117	41	42	166—167	57	48	101—103	1	33—36	16	22	97—98	39	59

Jahr	Chem. N.	Ch. I.	Ch. Z.	C. r.	Fr.	G.	H.	Helv.	J. biol. Chem.	J. Chim. phys.	J. phys. Chem.	J. pr.	M.	P.C.H.
1919	118—119	42	43	168—169	58	49	104—108	2	37—40	17	23	99	40	60
1920	120—121	43	44	170—171	59	50	109—111	3	41—45	18	24	100	41	61
1921	122—123	44	45	172—173	60	51	112—117	4	46—49	19	25	101—103	42	62
1922	124—125	45	46	174—175	61	52	118—123	5	50—54	20	26	104—105	43	63
1923	126—127	46	47	176—177	62—63	53	124—131	6	55—58		27	106	44	64
1924	128—129	47	48	178—179	64—65	54	132—141	7	59—62	21	28	107—108	45	65
1925	130—131	48	49	180—181	66—67	55	142—150	8	63—66	22	29	109—111	46	66
1926	132—133	49	50	182—183	68—69	56	151—161	9	67—71	23	30	112—114	47	67
1927	134—135	50	51	184—185	70—72	57	162—172	10	72—75	24	31	115—117	48	68
1928	136—137	51	52	186—187	73—75	58	173—179	11	76—80	25	32	118—119	49—50	69
1929	138—139	52	53	188—189	76—78	59	180—185	12	81—84	26	33	120—123	51—54	70
1930	140—141	53	54	190—191	79—82	60	186—193	13	85—89	27	34	124—128	55—56	71
1931	142—143	54	55	192—193	83—86	61	194—203	14	90—94	28	35	129—131	57—58	72

Jahr	Ph. Ch.	R.	R. A. L.	Soc.	Z. anorg. Ch.	Z. ang. Ch.	Z. El. Ch.	Z. Kr.	Ж.
1910	70—74	29	[5] 19	97	65—68	23	16	47	42
1911	75—77	30	20	99	69—72	24	17	48—49	43
1912	78—80	31	21	101	73—78	25	18	50	44
1913	81—85	32	22	103	79—83	26	19	51—52	45
1914	86—88	33	23	105	84—89	27	20	53	46
1915	89—90	34	24	107	90—93	28	21	54	47
1916	91	35	25	109	94—98	29	22		48
1917		36	26	111	99—101	30	23		49
1918	92	37	27	113	102—104	31	24	55	
1919	93	38	28	115	105—108	32	25		
1920	94—96	39	29	117	109—114	33	26		50—52
1921	97—99	40	30	119	115—119	34	27	56	53
1922	100—102	41	31	121	120—125	35	28	57	54—55
1923	103—107	42	32	123	126—131	36	29	58—59	
1924	108—113	43	33	125	132—141	37	30	60—61	
1925	114—118	44	[6] 1—2	127	142—149	38	31	62	56—57
1926	119—124	45	3—4	1926	150—158	39	32	63—64	58
1927	125—130	46	5—6	1927	159—167	40	33	65	59
1928	131—A 139; B 1	47	7—8	1928	168—176	41	34	66—68	60
1929	A 140—145; B 2—6	48	9—10	1929	177—184	42	35	69—72	61
1930	A146—151; B7—10	49	11—12	1930	185—194	43	36	73—76	62
1931	A152—157; B11—14	50	13—14	1931	195—202	44	37	77—80	1(63)

Verzeichnis der Abkürzungen für weitere Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind nicht vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.	Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft
Act. chem. Fenn.	Acta Chemica Fennica
Akad. Amsterdam Versl.	Koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam; Verslag van de gewone vergaderingen der wis- en natuurkundige afdeeling
Am. J. Pharm.	American Journal of Pharmacy
Am. J. Physiol.	American Journal of Physiology
Am. J. Sci.	American Journal of Science
An. Españ.	Anales de la Sociedad Española de Física y Química
Ann. Acad. Sci. Fenn.	Annales Academiae Scientiarum Fennicae
Ann. Chim. applic.	Annali di Chimica applicata
Ann. scient. Jassy	Annales Scientifiques de l'Université de Jassy
Anz. Krakau. Akad.	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften, Krakau
Apoth. Ztg.	Apotheker-Zeitung
Arb. Gesundh.-Amt	Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheits-Amte; seit 1919: Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamte
Arch. Anat. Physiol. (anatom. Abtlg.)	Archiv für Anatomie und Physiologie. Anatomische Abteilung
Arch. Farm. sperim.	Archivio di Farmacologia Sperimentale e Scienze Affini
Arch. Hyg.	Archiv für Hygiene
Arch. Sci. phys. nat. Genève	Archives des Sciences Physiques et Naturelles, Genève
Ark. Kem. Min.	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi
Atti Accad. Torino	Atti della Reale Accademia delle scienze di Torino
Ber. Dtsch. pharm. Ges.	Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft (seit 1924 mit Archiv der Pharmazie vereinigt)
Ber. Heidelberg Akad.	Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften (Math.-nat. Kl.)
Berl. Klin. Wchschr.	Berliner Klinische Wochenschrift
Biochem. J.	Biochemical Journal
Bl. Acad. Belg.	Bulletin de l'Académie Royale de Belgique. Classe des Sciences
Bl. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist.	Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie
Bl. Soc. chim. Belg.	Bulletin de la Société Chimique de Belgique
Bl. Soc. Natural. Moscou	Bulletin de la Société Imp. des naturalistes de Moscou
Boll. chim. farm.	Bolletino chimico farmaceutico
Brennstoffchemie	Brennstoff-Chemie
Bull. Bur. Mines	Bulletin (Dep. of the Interior Bureau of Mines)
C.	Chemisches Zentralblatt
Carnegie Inst. Publ.	Carnegie Institution of Washington, Publications
C. Bakt. Parasitenk.	Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten. Abt. I und II
C. Bioch. Bioph.	Zentralblatt für Biochemie und Biophysik
Chemische Apparatur	Chemische Apparatur
Ch. Rev. Fett- u. Harz-Ind.	Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie
Chem. met. Eng.	Chemical and Metallurgical Engineering
Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette usw.	Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze
Chem. Weekbl.	Chemisch Weekblad
Colleg.	Collegium
C. r. Trav. Lab. Carlsberg	Comptes rendus des Travaux du Laboratoire de Carlsberg

Abkürzung	Titel
Danske Videnskab. Selskab	Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Mathematisk-fysiske Meddelelser
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift
Färber-Ztg.	Zeitschrift für Färberei, Zeugdruck und den gesamten Farbenverbrauch (seit 1920: Textilberichte)
Farbenztg.	Farben-Zeitung
Finska Kemistsamfundets Medd.	Finska Kemistsamfundets Meddelanden
Fortschr. Ch., Phys., phys. Ch.	Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie
Frdl.	FRIEDLÄNDERS Fortschritte der Teerfarbenfabrikation (Berlin)
Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle	Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle
Gildem.-Hoffm.	E. GILDEMEISTER, FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle. 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1910—1916). 3. Aufl. Bd. I u. II von E. GILDEMEISTER. Miltitz (1928—1929)
Giorn. Farm. Chim.	Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze Affini
Groth, Ch. Kr.	P. GROTH, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906 bis 1919)
J. Franklin Inst.	Journal of the Franklin Institute
J. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung und verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung (seit 1922: Das Gas- und Wasserfach)
J.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie
J. ind. eng. Chem.	Journal of Industrial and Engineering Chemistry
J. Inst. Brewing	Journal of the Institute of Brewing
J. Landw.	Journal für Landwirtschaft
J. Pharmacol. exp. Ther.	Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie
J. Physiology	Journal of Physiology
J. Soc. chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry (Chemistry and Industry)
J. Washington Acad.	Journal of the Washington Academy of Sciences
Kali	Kali
Koll. Beih.	Kolloidchemische Beihefte
Mem. and Pr. Manchester Lit. and Phil. Soc.	Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society
Midl. Drug. Pharm. Rev.	Midland Druggist and pharmaceutical Review
Mitt. Lebensmitteluntera. u. Hyg.	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene
Monit. scient.	Moniteur Scientifique
Münch. med. Wchschr.	Münchener Medizinische Wochenschrift
Nachr. landw. Akad. Petrovsko-Rasumovskoje	Nachrichten der landwirtschaftlichen Akademie zu Petrovsko-Rasumovskoje
Naturwiss.	Naturwissenschaften
Öf. Fi.	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar
Öf. Sv.	Öfversigt af Kongl. (Svenska) Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar
Öst.-ung. Z. Zucker-Ind.	Österreichisch-ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft
Petroleum	Petroleum
Pflügers Arch. Physiol.	Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (PFLÜGER)
Pharm. J.	Pharmaceutical Journal (London)
Pharm. Post	Pharmazeutische Post
Philippine J. Sci.	Philippine Journal of Science
Phil. Mag.	Philosophical Magazine and Journal of Science

Abkürzung	Titel
Phil. Trans.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London
Phys. Rev.	Physical Review
Phys. Z.	Physikalische Zeitschrift
Pr. Cambridge Soc.	Proceedings of the Cambridge Philosophical Society
Pr. chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society (London)
Pr. Imp. Acad. Tokyo	Proceedings of the Imperial Academy, Tokyo
Pr. Roy. Irish Acad.	Proceedings of the Royal Irish Academy
Pr. Roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society (London)
Pr. Roy. Soc. Edinburgh	Proceedings of the Royal Society of Edinburgh
Schimmel & Co. Ber.	Berichte von SCHIMMEL & Co.
Schultz, Tab.	G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. 6. Aufl. (Berlin 1923); 7. Aufl. (Leipzig 1931—1932)
Schweiz. Wchschr. Chem. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie (seit 1914: Schweizerische Apotheker-Zeitung)
Skand. Arch. Physiol.	Skandinavisches Archiv für Physiologie
Svensk Kemisk Tidskr.	Svensk Kemisk Tidskrift
Therapeut. Monatsh.	Therapeutische Halb-Monatshefte
Trans. New Zealand Inst.	Transactions and Proceedings of the New-Zealand Institute
Z. Dtsch. Öl- u. Fettind.	Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie
Z. exp. Path. Ther.	Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie (seit 1921: Zeitschrift für die gesamte Experimentelle Medizin)
Z. ges. Naturw.	Zeitschrift für die gesamten Naturwissenschaften
Z. ges. Schieß-Sprengstoffwesen	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen
Z. Nahr.-Genußm.	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände
Z. öffentl. Ch.	Zeitschrift für öffentliche Chemie
Z. wiss. Mikr.	Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik
Z. wiss. Phot.	Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie
Z. Zuckerind. Böhmen	Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen (jetzt: Zeitschrift für Zuckerindustrie der čechoslowakischen Republik)

Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut	lin.-ang.	= linear-angular
ac.	= alicyclisch	m-	= meta-
äther.	= ätherisch	Min.	= Minute
AGFA	= Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation	Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
akt.	= aktiv	Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
alkal.	= alkalisch	ms-	= meso-
alkoh.	= alkoholisch	n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
ang.	= angular	n (in Verbindung mit Namen)	= normal
Anm.	= Anmerkung	o-	= ortho-
ar.	= aromatisch	opt.-akt.	= optisch-aktiv
asymm.	= asymmetrisch	p-	= para-
At.-Gew.	= Atomgewicht	prim.	= primär
Atm.	= Atmosphäre	Prod.	= Produkt
B.	= Bildung	racem.	= racemisch
BASF	= Badische Anilin- und Sodafabrik	S.	= Seite
ber.	= berechnet	s.	= siehe
bezw.	= beziehungsweise	s. a.	= siehe auch
ca.	= circa	s. o.	= siehe oben
D	= Dichte	s. u.	= siehe unten
D_4^{20}	= Dichte bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°	sek.	= sekundär
Darst.	= Darstellung	spezif.	= spezifisch
Dielektr.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante	Spl.	= Supplement
E	= Erstarrungspunkt	Stde.	= Stunde
Einw.	= Einwirkung	stdg.	= stündig
Ergw.	= Ergänzungswerk	Stdn.	= Stunden
F	= Schmelzpunkt	symm.	= symmetrisch
gem.-	= geminus-	Syst. No.	= System-Nummer
Hptw.	= Hauptwerk	Temp.	= Temperatur
inakt.	= inaktiv	tert.	= tertiär
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziationskonstante	Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
konz.	= konzentriert	V.	= Vorkommen
korr.	= korrigiert	verd.	= verdünnt
Kp	= Siedepunkt	vgl. a.	= vergleiche auch
Kp_{750}	= Siedepunkt unter 750 mm Druck	vic.-	= vicinal-
lin.	= linear	Vol.	= Volumen
		wäßr.	= wäßrig
		Zers.	= Zersetzung
		%	= Prozent
		%ig	= prozentig

Übertragung der griechischen Buchstaben in Ziffern.

α	β	γ	δ	ε	ζ	η	ϑ	ι	κ	λ	μ	ν	ξ	ο	π	ρ	σ	τ	υ	φ	χ	ψ	ω
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten.

m, cm, mm	=	Meter, Zentimeter, Millimeter
m^2, cm^2, mm^2	=	Quadratmeter, Quadratzentimeter, Quadratmillimeter
m^3, cm^3, mm^3	=	Kubikmeter, Kubikzentimeter, Kubikmillimeter
t, kg, g, mg	=	Tonne, Kilogramm, Gramm, Milligramm
Mol	=	Gramm-Molekül (Mol.-Gew. in Gramm)
l	=	Liter
h	=	Stunde
min	=	Minute
sec	=	Sekunde
grad	=	Grad
^{0}	=	Celsiusgrad
^{0} absol.	=	Grad der absoluten Skala
cal	=	Grammcalorie (kleine Calorie)
kcal	=	Kilogrammcalorie (große Calorie)
Atm.	=	760 mm Hg
dyn	=	gcm/sec^2
megadyn	=	10^6 dyn
bar	=	dyn/cm^2
megabar	=	10^6 bar
Å	=	10^{-7} mm
$m\mu$	=	10^{-6} mm
μ	=	10^{-3} mm
Amp.	=	Ampère
Milliamp.	=	Milliampère
Amp.-h	=	Ampère-Stunde
W	=	Watt
kW	=	Kilowatt
Wh	=	Wattstunde
kWh	=	Kilowattstunde
Coul.	=	Coulomb
Ω	=	Ohm
rez. Ohm	=	reziproke Ohm
V	=	Volt
Joule	=	Joule

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk.

1. Die in *Klammern gesetzten, kursiv gedruckten Zahlen* hinter den Namen von Verbindungen geben die Seite an, auf der die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerkes zu finden ist.

2. Findet man im Text eine *geschweifte Klammer* {...}, so bedeutet dies, daß die an die Klammer sich unmittelbar anschließenden Angaben nur Ergänzungen zu denselben Sätzen des Hauptwerkes sind, die durch die in der Klammer angeführten Stichworte gekennzeichnet sind.

3. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Kursivschrift diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu denen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.

4. *Berichtigungen* zum Hauptwerk sind in Kursivschrift gesetzt.

ZWEITE ABTEILUNG

ISOCYCLISCHE VERBINDUNGEN

(FORTSETZUNG)



V. Sulfinsäuren.

A. Monosulfinsäuren.

1. Monosulfinsäuren $C_nH_{2n-6}O_2S$.

1. **Benzolsulfinsäure** $C_6H_6O_2S = C_6H_5 \cdot SO_2H$ *(S. 2)*. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Sulfurylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BÖESEKEN, *R.* **30**, 385). Durch Erhitzen von Benzolsulfochlorid mit Natriumsulfid und Wasser auf 100° (Höchster Farbw., D. R. P. 224019; *C.* **1910** II, 513; *Frdl.* **10**, 115). — Benzolsulfinsäure gibt beim Erhitzen mit etwas mehr als 1 Mol Thionylchlorid das Monoxyd des Diphenylenisodisulfids (Syst. No. 2676) und geringe Mengen Diphenyldisulfid (HILDITCH, *Soc.* **97**, 2585). Liefert bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure das Dioxyd des Diphenylenisodisulfids (Syst. No. 2676) und geringe Mengen Diphenyldisulfoxyd (HIL., *Soc.* **97**, 2587). Gibt mit Benzhydrol bei Gegenwart von konz. Salzsäure in Eisessig Phenylbenzhydrylsulfon (HINSBERG, *B.* **50**, 473); reagiert analog mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (HINS., *B.* **30**, 2804; **50**, 468). Benzolsulfinsäure gibt mit Benzolsulfinsäurechlorid in siedendem Chloroform das Dioxyd des Diphenylenisodisulfids und geringe Mengen Diphenyldisulfid (HIL., *Soc.* **97**, 2585). Liefert beim Erhitzen mit 3-Amino-benzoesäure auf 170—190° 2-Amino-thioxanthon (CHRISTOPHER, SMILES, *Soc.* **99**, 2048). Bei der Einw. von Benzolsulfinsäure auf [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) (Syst. No. 2152) in Wasser entstehen Sulfanilsäure und eine bei 203° schmelzende Substanz (KALLE & Co., D. R. P. 285501; *C.* **1915** II, 449; *Frdl.* **12**, 312). — Kaliumsalz. Lösungsvermögen der wäßr. Lösung für organische Verbindungen: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 146. — $Fe(C_6H_5O_2S)_3$ (bei 110°). Orangegelbes krystallinisches Pulver. Zersetzt sich bei 270° allmählich (DUBSKY, *J. pr.* [2] **90**, 110).

Benzolsulfinsäurechlorid $C_6H_5OClS = C_6H_5 \cdot SOCl$ *(S. 7)*. *B.* Aus Benzolsulfinsäure und 1 Mol Thionylchlorid in Äther (HILDITCH, *Soc.* **97**, 2585). — Gibt beim Erhitzen auf dem Wasserbad das Dioxyd des Diphenylenisodisulfids (Syst. No. 2676) und geringe Mengen Diphenyldisulfid; dieselben Verbindungen entstehen bei der Einw. auf Benzolsulfinsäure in siedendem Chloroform. Bei der Einw. von p-Toluolsulfinsäure in siedendem Chloroform erhält man das Dioxyd des Diphenylenisodisulfids und Phenyl-p-tolyl-disulfid(?).

4-Chlor-benzol-sulfinsäure-(1) $C_6H_5O_2ClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2H$ *(S. 7)*. *B.* Durch Erhitzen von 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid mit Natriumsulfid und Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 224019; *C.* **1910** II, 513; *Frdl.* **10**, 115).

4-Brom-benzol-sulfinsäure-(1) $C_6H_5O_2BrS = C_6H_4Br \cdot SO_2H$ *(S. 7)*. *B.* Beim Kochen von 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid mit Schwefelkohlenstoff und 15%iger Kalilauge (OLIVIER, *R.* **33**, 105). Durch Einw. von Schwefelkohlenstoff auf 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Benzol (O., *R.* **33**, 117); die Reaktion wird durch Schwefelchlorür beschleunigt (O., *R.* **33**, 139). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 4.4'-Dibrom-diphenyldisulfoxyd (Ergw. Bd. VI, S. 152) (O., *R.* **33**, 105). — Verbindung $C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot AlBr_2$. *B.* Aus 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-bromid und $AlBr_3$ in Schwefelkohlenstoff (O., *R.* **33**, 122). Gelbliche, hygroskopische Krystalle. Zersetzt sich bei 125—132°. Gibt mit Wasser 4-Brom-benzol-sulfinsäure-(1). — Verbindung $C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot AlBr_2 + (C_6H_5)_2SO_2$. *B.* Aus Diphenylsulfon, 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-bromid und $AlBr_3$ in Benzol (O., *R.* **37**, 93). Bräunliche hygroskopische Krystalle. Schwer löslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Wird durch Wasser zersetzt. — Verbindung $C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot AlBr_2 + C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Brom-diphenylsulfon, 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-bromid und $AlBr_3$ in Benzol (O., *R.* **37**, 94). — Verbindung $C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot AlBr_2 + C_6H_4I \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Jod-diphenylsulfon, 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-

bromid und $AlBr_3$ in Benzol (O., *R.* **37**, 94). — Verbindung $C_6H_4Br\cdot SO_2\cdot AlBr_3 + CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-p-tolyl-sulfon, 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-bromid und $AlBr_3$ in Benzol (O., *R.* **37**, 94). — $Fe(C_6H_4O_2BrS)_3$. Sehr wenig löslich in Wasser (O., *R.* **33**, 105).

2-Nitro-benzol-sulfinsäure-(1) $C_6H_5O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol (CLAASZ, *A.* **380**, 314) oder mit Na_2SO_3 in Wasser (ZINCKE, FARR, *A.* **391**, 73). Neben 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid bei der Einw. von überschüssiger verdünnter Natronlauge auf o-Nitro-phenylschwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 157) bei gewöhnlicher Temperatur (Z., F.). Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von Natriumnitrit auf [2-Nitro-phenylsulfon]-essigsäure-äthylester in Eisessig (CL., *B.* **45**, 1028). — Schuppen; F: 134°; schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kaltem Alkohol (CL., *A.* **380**, 314). Nadeln; F: 124°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Wasser, schwerer in verd. Salzsäure (Z., F.). — Gibt mit Bromwasserstoff in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur o-Nitro-phenylschwefelbromid (Ergw. Bd. VI, S. 158), bei Siedetemperatur 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **47**, 1199). Das Silbersalz gibt mit Methyljodid Methyl-[2-nitro-phenyl]-sulfon (Ergw. Bd. VI, S. 154), mit o-Nitro-phenylschwefelchlorid in warmem Äther 2.2'-Dinitro-diphenyl-disulfoxyd (Ergw. Bd. VI, S. 157) (Z., F., *A.* **391**, 72, 74). — $NaC_6H_4O_4NS$. Gelbe Blättchen. F: 123°; sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (CL., *A.* **380, 314**).

4-Nitro-benzol-sulfinsäure-(1) $C_6H_5O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2H$ *(S. 8)*. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid mit heißer wäßriger Na_2SO_3-Lösung (ZINCKE, LENHARDT, *A.* **400**, 16). Bei der Einw. von alkoh. Alkali auf 4.4'-Dinitro-diphenyl-disulfoxyd (Ergw. Bd. VI, S. 160) (Z., L., *A.* **400**, 15). Beim Schütteln von p-Nitro-phenyl-schwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 160) mit 2n-Natronlauge (Z., L.). — Nadeln oder Spieße (aus Wasser). Sintert bei 136°, bräunt sich bei weiterem Erhitzen und schmilzt bei 159° (Z., L.). Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Wasser (Z., L.). — Gibt mit Bromwasserstoff in Eisessig bei Zimmertemperatur 4.4'-Dinitro-diphenyldisulfid (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **47**, 1200).

4-Chlor-2-nitro-benzol-sulfinsäure-(1) $C_6H_4O_4NClS = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_2H$. *B.* Aus 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 162) beim Schütteln mit verd. Natronlauge (ZINCKE, *A.* **416**, 99). — Blättchen. F: 127° (Zers.); leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und in heißem Wasser, schwerer in Benzol (Z.). — Gibt mit Bromwasserstoff in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelbromid, beim Kochen 4.4'-Dichlor-2.2'-dinitro-diphenyldisulfid (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **47**, 1199). Das Silbersalz liefert mit Methyljodid Methyl-[4-chlor-2-nitro-phenyl]-sulfon (Ergw. Bd. VI, S. 161) (Z.).

6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfinsäure-(1) $C_6H_4O_4NClS = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol (CLAASZ, *A.* **380**, 315). — Prismen (aus Äther). F: 140°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser. — Gibt mit alkoh. Ammoniak bei 150—155° 4-Chlor-1-nitro-benzol. — Natriumsalz. Krystalle (aus verd. Alkohol).

2. Sulfinsäuren $C_7H_8O_2S$.

1. ***Toluol-sulfinsäure-(2), o-Toluolsulfinsäure*** $C_7H_8O_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2H$ *(S. 8)*. *B.* Durch Erhitzen von o-Toluolsulfochlorid mit Natriumsulfid und Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 224019; *C.* **1910 II**, 513; *Frdl.* **10**, 115). — Gibt bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure o.o-Ditolyldisulfoxyd (Ergw. Bd. VI, S. 181) und eine Verbindung $C_{14}H_{12}O_2S_2$ (unlösliches Pulver; erweicht bei 280°) (HILDITCH, *Soc.* **97**, 2591). Liefert mit 3-Oxy-benzoesäure bei 190° 7-Oxy-4-methyl-thioxanthon (CHRISTOPHER, SMILES, *Soc.* **99**, 2050). Beim Erhitzen von o-Toluolsulfinsäure mit salzsaurem Anilin bis auf 215° entsteht das o-Toluolsulfonat des 4'-Amino-2-methyl-diphenylsulfids (Syst. No. 1853) (HEIDUSCHKA, LANGKAMMERER, *J. pr.* [2] **88**, 439, 440).

2. ***Toluol-sulfinsäure-(4), p-Toluolsulfinsäure*** $C_7H_8O_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2H$ *(S. 9)*. *B.* {Aus p-Toluolsulfochlorid durch Reduktion .... mit konz. Natriumsulfidlösung (FROMM, ERFURT, *B.* **42**, 3821 Anm. 2}; Höchster Farbw., D. R. P. 224019; *C.* **1910 II**, 513; *Frdl.* **10**, 115). Aus Äthyl-p-tolyl-disulfoxyd (Ergw. Bd. VI, S. 212) beim Erwärmen mit alkal. Natriumarsenit-Lösung oder mit Kaliumcyanid und Kaliumsulfid in verd. Alkohol (GUTMANN, *B.* **47**, 636). Neben anderen Verbindungen aus Toluol und Sulfurylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BÖESEKEN, *R.* **30**, 386). — *Darst.* Zur Darstellung des Natriumsalzes trägt man erst 400 g Zinkstaub, dann 500 g p-Toluolsulfochlorid unter Rühren in 3 l Wasser von 70° ein, erwärmt durch Einleiten von Dampf bis auf 90°, fügt 250° cm³ 12n-Natronlauge zu, macht durch weiteren Zusatz von gepulverter Soda stark alkalisch, filtriert, kocht den Zinkschlamm mit 750 cm³ Wasser aus, dampft die vereinigten Lösungen auf ca. 1 l ein und kühlt ab; Ausbeute 360 g $NaC_7H_7O_2S + 2H_2O$ (64% der Theorie) (Organic

Syntheses Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 479). — F: 85° (B.). — p-Toluolsulfinsäure gibt bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure sehr geringe Mengen p.p-Ditolyldisulfoxyd (HILDITCH, *Soc.* **97**, 2590). Beim Schmelzen von p-Toluolsulfinsäure mit Phenolen oder Naphtholen treten intensive Färbungen auf (HEIDUSCHKA, *J. pr.* [2] **81**, 327). p-Toluolsulfinsäure gibt bei 170—190° mit 3-Oxy-benzoesäure 7-Oxy-2-methyl-thioxanthon, mit 3-Amino-benzoesäure geringe Mengen 7-Amino-2-methyl-thioxanthon (CHRISTOPHER, SMILES, *Soc.* **99**, 2049). Bei der Einw. von 1 Mol Anilin, m-Toluidin oder N-Acetyl-m-phenylendiamin auf 2—3 Mol p-Toluolsulfinsäure in Äther entstehen p.p-Ditolyldisulfoxyd und p-Toluolsulfonsäure (HEI., *J. pr.* [2] **81**, 321). {Das Anilinsalz z. B. liefert bei ca. 215° ...... (v. MEYER, *C.* **1901** I, 456; *J. pr.* [2] **63**, 178}; vgl. HEI., LANGKAMMERER, *J. pr.* [2] **88**, 427). p-Toluolsulfinsäure gibt beim Erhitzen mit Acetanilid bis auf 220° 4′-Amino-4-methyl-diphenylsulfid (Syst. No. 1853) und p-toluolsulfonsaures Anilin (HEI., *J. pr.* [2] **81**, 324). Bei der Einw. von p-Toluolsulfinsäure auf 4-Benzolazo-naphthol-(1) in Alkohol erhält man Anilin und eine bei 211—212° schmelzende Substanz [Bis-p-toluolsulfo-Derivat des 4-Amino-naphthols-(1)?]; analoge Reaktionen mit anderen Azofarbstoffen: KALLE & Co., D. R. P. 285501; *C.* **1915** II, 449; *Frdl.* **12**, 312.

p-Toluolsulfinsäure-chlorid $C_7H_7OClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SOCl$ *(S. 13)*. Geht in siedender Chloroform-Lösung (vermutlich bei Gegenwart von p-Toluolsulfinsäure) in p.p-Ditolyldisulfoxyd und p.p-Ditolyldisulfon (Ergw. Bd. VI, S. 212) über (HILDITCH, *Soc.* **97**, 2586). Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure eine sehr geringe Menge p.p-Ditolyldisulfoxyd (H., *Soc.*, **97**, 2590).

3-Nitro-toluol-sulfinsäure-(4) $C_7H_7O_4NS = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 214) beim Schütteln mit verd. Natronlauge (ZINCKE, RÖSE, *A.* **406**, 115). — Fast farblose Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 116°. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, schwerer in Äther und Benzol.

3. **1.2.4-Trimethyl-benzol-sulfinsäure-(5), Pseudocumol-sulfinsäure-(5)** $C_9H_{12}O_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 14)*. *B.* Durch Erhitzen von Pseudocumol-sulfonsäure-(5)-chlorid mit Natriumsulfid und Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 224019; *C.* **1910** II, 513; *Frdl.* **10**, 115).

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), CH_3 (rechts), CH_3 (unten), HO_2S (links)]

2. Monosulfinsäuren $C_nH_{2n-12}O_2S$.

Sulfinsäuren $C_{10}H_8O_2S$.

1. ***Naphthalin-sulfinsäure-(1), α-Naphthalinsulfinsäure*** $C_{10}H_8O_2S = C_{10}H_7\cdot SO_2H$ *(S. 15)*. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der elektrolytischen Reduktion von α-Naphthalinsulfochlorid in alkoh. Schwefelsäure (FICHTER, TAMM, *B.* **43**, 3032). Durch Erhitzen von α-Naphthalinsulfochlorid mit Natriumsulfid und Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 224019; *C.* **1910** II, 513; *Frdl.* **10**, 115). — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure eine Verbindung $C_{20}H_{12}O_2S_2$ (erweicht bei 275—280°, verkohlt bei weiterem Erhitzen; unlöslich in organischen Lösungsmitteln) und sehr geringe Mengen α.α-Dinaphthyldisulfoxyd (HILDITCH, *Soc.* **97**, 2591). Gibt mit Benzhydrol bei Gegenwart von konz. Salzsäure in siedendem Eisessig α-Naphthyl-benzhydryl-sulfon; bei der analog ausgeführten Umsetzung mit Triphenylcarbinol wurde eine schwefelfreie Verbindung vom Schmelzpunkt 162° erhalten, die bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in Eisessig Triphenylmethan lieferte (HINSBERG, *B.* **50**, 472). α-Naphthalinsulfinsäure gibt beim Verreiben mit Chinon und Wasser [2.5-Dioxy-phenyl]-[naphthyl-(1)]-sulfon; bei der analogen Reaktion mit Naphthochinon-(1.4) läßt sich ein hellgelbes, bei 92° schmelzendes Zwischenprodukt isolieren, das beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig in [Naphthyl-(1)]-[1.4-dioxy-naphthyl-(2)]-sulfon übergeht (HINS., *B.* **50**, 956).

5-Nitro-naphthalin-sulfinsäure-(1) $C_{10}H_7O_4NS = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2H$. *B.* Man trägt 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid und Natriumbicarbonat in kalte Na_2SO_3-Lösung ein und erwärmt langsam auf 50—60°, zum Schluß auf 90° (REISSERT, *B.* **55**, 863). — Farblose Krystalle. F: 140° (R.). — Liefert bei Einw. von Bromwasserstoff in Eisessig Bis-[5-nitro-naphthyl-(1)]-disulfid (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **47**, 1200). — Natriumsalz. Gelbe Blättchen (aus Wasser) (R.). — Calciumsalz. Schwer löslich in Wasser (R.).

2. ***Naphthalin-sulfinsäure-(2), β-Naphthalinsulfinsäure*** $C_{10}H_8O_2S = C_{10}H_7\cdot SO_2H$ *(S. 16)*. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der elektrolytischen Reduktion von β-Naphthalinsulfochlorid in alkoh. Schwefelsäure (FICHTER, TAMM, *B.* **43**, 3034). — Gibt

mit Bromwasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von Na_2SO_3 β.β-Dinaphthyldisulfid (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* 47, 1202). Liefert mit 4-Benzolazo-naphthol-(1) in Eisessig eine bei 227° schmelzende Verbindung [Bis-β-naphthalinsulfo-Derivat des 4-Amino-naphthols-(1)?] (KALLE & Co., D. R. P. 285501; *C.* 1915 II, 449; *Frdl.* 12, 312).

1-Chlor-naphthalin-sulfinsäure-(2) $C_{10}H_7O_2ClS = C_{10}H_6Cl\cdot SO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Chlor-naphthalin-sulfensäure-(2)-anhydrid (Ergw. Bd. VI, S. 318) mit 1 n-Natronlauge (ZINCKE, EISMAYER, *B.* 51, 758). — Nadeln (aus Eisessig). F: 138—139° (unter Schwarzfärbung). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Eisessig, schwer löslich in Benzol. — Färbt sich bei längerem Erwärmen schon unterhalb 100° schwarz.

3. Monosulfinsäuren $C_nH_{2n-22}O_2S$.

Triphenylmethan-α-sulfinsäure $C_{19}H_{16}O_2S = (C_6H_5)_3C\cdot SO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Triphenylmethyl-natrium (Syst. No. 2357) und Schwefeldioxyd in Äther in Stickstoff-Atmosphäre (SCHLENK, OCHS, *B.* 49, 613). — $NaC_{19}H_{15}O_2S$. Gelbliche, ätherhaltige Krystalle (aus Äther). Zersetzt sich beim Trocknen im Stickstoffstrom bei ca. 80°. Leicht löslich in Wasser; die wäßr. Lösung scheidet beim Abkühlen mit Eis ein in Nadeln krystallisierendes Hydrat aus. Zersetzt sich in wäßr. Lösung an der Luft unter Abspaltung von Schwefeldioxyd und Bildung von Triphenylmethyl.

B. Disulfinsäuren.

Benzol-disulfinsäure-(1.3), m-Benzoldisulfinsäure $C_6H_6O_4S_2 = C_6H_4(SO_2H)_2$ *(S. 17)*. *B.* Neben Dithioresorcin bei der elektrolytischen Reduktion von Benzol-disulfonsäure-(1.3)-dichlorid in alkoh. Schwefelsäure (FICHTER, TAMM, *B.* 43, 3035).

Verbindung $C_6H_5O_5NS_2$ *(S. 18)*. Wird von FICHTER, TAMM (*B.* 43, 3036) auf Grund der ebullioskopischen Mol.-Gew.-Bestimmung in Aceton als $C_6H_4{<}{}^{SO_2\cdot N(OH)\cdot SO_2}_{SO_2\cdot N(OH)\cdot SO_2}{>}C_6H_4$ (Syst. No. 4669) formuliert.

C. Oxy-sulfinsäuren.

1. Sulfinsäuren der Monooxy-Verbindungen.

a) Sulfinsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Sulfinsäuren des Phenols $C_6H_6O = C_6H_5\cdot OH$.

1-[2-Methoxy-phenylsulfon]-benzol-sulfinsäure-(2), 2-Methoxy-diphenylsulfon-sulfinsäure-(2') $C_{13}H_{12}O_5S_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2H$. *B.* Aus Thianthrendisulfon $C_6H_4{<}{}^{SO_2}_{SO_2}{>}C_6H_4$ (Syst. No. 2676) beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (FRIES, VOGT, *A.* 381, 335). — Spieße. F: 161° (Zers.).

1-[2-Äthoxy-phenylsulfon]-benzol-sulfinsäure-(2), 2-Äthoxy-diphenylsulfon-sulfinsäure-(2') $C_{14}H_{14}O_5S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2H$. *B.* Aus Thianthrendisulfon $C_6H_4{<}{}^{SO_2}_{SO_2}{>}C_6H_4$ (Syst. No. 2676) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (FRIES, VOGT, *A.* 381, 331). — Nadeln (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). F: 151° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, ziemlich schwer in Eisessig, sehr wenig in Benzol, Benzin und Äther. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in Alkohol 2'-Äthoxy-2-mercapto-diphenylsulfon. Liefert in Eisessig-Lösung mit 2 Atomen Chlor das Chlorid, mit 2 Atomen Brom das Bromid der 2-Äthoxy-diphenylsulfon-sulfonsäure-(2'), mit überschüssigem Brom x-Brom-2-äthoxy-diphenylsulfon-sulfonsäure-(2')-bromid. Gibt mit Bromwasserstoff in Eisessig 2.2'-Bis-[2-äthoxy-phenylsulfon]-diphenyldisulfid.

1-Methoxy-benzol-sulfinsäure-(4), p-Anisolsulfinsäure $C_7H_8O_3S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ *(S. 19)*. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von p-Anisolsulfonsäurechlorid in alkoh. Schwefelsäure, neben 4-Methoxy-thiophenol (FICHTER, TAMM, *B.* 43, 3037). — Gibt mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure N.N-Bis-[4-methoxy-benzolsulfonyl]-hydroxylamin (Syst. No. 1551).

1-Äthoxy-benzol-sulfinsäure-(4), p-Phenetolsulfinsäure $C_8H_{10}O_3S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ *(S. 19)*. Liefert bei der Einw. von kalter konz. Schwefelsäure (HILDITCH, *Soc.* 97, 2590) oder beim Erwärmen einer Suspension in sehr verdünnter Schwefelsäure in Gegenwart von Jodwasserstoffsäure und schwefliger Säure (H., *Soc.* 99, 1097) 4.4'-Diäthoxy-diphenyldisulfoxyd (Ergw. Bd. VI, S. 421).

2. Sulfinsäuren des 4-Oxy-toluols $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

4-Oxy-toluol-sulfinsäure-(3), p-Kresol-sulfinsäure-(2) $C_7H_8O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung von 4-[Carbäthoxy-oxy]-toluol-sulfinsäure-(3) (ZINCKE, ARNOLD, *B.* 50, 126). — Hygroskopische Krystalle. — Liefert bei Einw. von Bromwasserstoff in Eisessig ölige Produkte. Gibt mit Dimethylsulfat 4-Methoxy-3-methylsulfon-toluol. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefblau und gibt beim Verdünnen mit Wasser einen rotbraunen Niederschlag.

CH_3 / SO_2H / OH

4-Methoxy-toluol-sulfinsäure-(3), p-Kresolmethyläther-sulfinsäure-(2) $C_8H_{10}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot SO_2H$ *(S. 19)*. *B.* {Beim Behandeln von Methyl-p-kresyl-äther mit SO_2 .... (SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* 93, 758}; HILDITCH, *Soc.* 99, 1099). — F: 95—97°. — Gibt beim Erwärmen in Gegenwart von Jodwasserstoffsäure und wenig schwefliger Säure in verdünnter Schwefelsäure 6.6'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-diphenyldisulfoxyd (Ergw. Bd. VI, S. 435).

4-[Carbäthoxy-oxy]-toluol-sulfinsäure-(3), Carbäthoxy-p-kresol-sulfinsäure-(2) $C_{10}H_{12}O_5S = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot SO_2H$. *B.* Durch Eintragen von 4-[Carbäthoxy-oxy]-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid und Natriumbicarbonat in Na_2SO_3-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (ZINCKE, ARNOLD, *B.* 50, 125). — Prismen (aus verd. Methanol). F: 102°; zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunkts. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwerer in Benzin. — Wird durch Alkali in der Kälte rasch verseift. Gibt mit Bromwasserstoff in Eisessig ölige Produkte. Das Silbersalz gibt mit Methyljodid 4-[Carbäthoxy-oxy]-3-methylsulfon-toluol (Ergw. Bd. VI, S. 435).

b) Sulfinsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

1-Oxy-naphthalin-sulfinsäure-(5), Naphthol-(1)-sulfinsäure-(5) $C_{10}H_8O_3S = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2H$. *B.* Man trägt ein Gemisch von 1-[Carbäthoxy-oxy]-naphthalin-sulfonsäure-(5)-chlorid und Natriumbicarbonat in Na_2SO_3-Lösung ein und erwärmt langsam auf 50—60° (RENNERT, *B.* 48, 468). — Krystalle (aus Äther + Benzin). Zersetzt sich oberhalb 120°. Löslich in Alkohol, Äther und Wasser, schwer löslich in Benzin. — Liefert bei Einw. von Bromwasserstoff in Eisessig anscheinend 5.5'-Dioxy-1.1'-dinaphthyldisulfid.

2-Oxy-naphthalin-sulfinsäure-(6), Naphthol-(2)-sulfinsäure-(6) $C_{10}H_8O_3S = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2H$. *B.* Man trägt ein Gemisch von 2-[Carbäthoxy-oxy]-naphthalin-sulfonsäure-(6)-chlorid und Natriumbicarbonat in Na_2SO_3-Lösung ein und erwärmt langsam auf 60—70° (ZINCKE, DERESER, *B.* 51, 359). — Blättchen (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei ca. 120° bis 125°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und in heißem Wasser.

2. Sulfinsäuren der Dioxy-Verbindungen.

1-Methoxy-3-[4-methoxy-2-äthoxy-phenylsulfon]-benzol-sulfinsäure-(4), 4.3'-Dimethoxy-2-äthoxy-diphenylsulfon-sulfinsäure-(6') $C_{16}H_{18}O_7S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dimethoxy-thianthrendisulfon (Syst. No. 2721) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (FRIES, ENGELBERTZ, *A.* 407, 217). — Krystalle (aus Eisessig). F: 133°. Leicht löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in Eisessig. — Liefert bei Einw. von Bromwasserstoff in siedendem Eisessig Bis-[5-brom-4-methoxy-2-(4-methoxy-2-äthoxy-phenylsulfon)-phenyl]-disulfid (Ergw. Bd. VI, S. 544).

$O \cdot C_2H_5$ SO_2H / $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3$ / $O \cdot CH_3$

D. Oxo-sulfinsäuren.

1. Sulfinsäuren der Monooxo-Verbindungen.

[d-Campher]-sulfinsäure-(6 oder 1[1]), [d-Campher]-β-sulfinsäure $C_{10}H_{16}O_3S$, Formel I oder II *(S. 20)*. *B.* Durch Reduktion von [d-Campher]-β-sulfonsäurechlorid mit heißer Na_2SO_3-Lösung (HILDITCH, *Soc.* **97**, 1096). Beim Erwärmen von Di-[d-campheryl-(6 oder 1[1])]-disulfoxyd (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 512) mit Natronlauge auf 100° (H., *Soc.*

```
      HO2S·HC—C(CH3)—CO              H2C—C(CH2·SO2H)·CO
          |    |      |               |    |          |
I.        |  C(CH3)2  |          II.  |  C(CH3)2      |
          |    |      |               |    |          |
         H2C—CH——————CH2             H2C—CH——————————CH2
```

97, 1097). — $[\alpha]_D^{20}$: —74,5° (in Wasser; c = 2). — Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung der Säure in Gegenwart von wenig verdünnter Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure oder beim Behandeln einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Jod entsteht Di-[d-campheryl-(6 oder 1[1])]-disulfoxyd.

2. Sulfinsäuren der Dioxo-Verbindungen.

a) Sulfinsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2$.

Anthrachinon-sulfinsäure-(1), Anthrachinon-α-sulfinsäure $C_{14}H_8O_4S$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot SO_2H$. *B.* Aus Anthrachinon-sulfensäure-(1) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 656) in alkal. Lösung bei Einw. von Luft oder Kaliumferricyanid (FRIES, *B.* **45**, 2971, 2972). Aus Anthrachinon-sulfensäure-(1) oder ihrem Methylester durch Kochen mit Eisessig (F., *B.* **45**, 2969, 2971). Durch Reduktion von Anthrachinon-sulfonsäure-(1)-chlorid mit Natriumsulfid in Wasser bei ca. 40° (Höchster Farbw., D. R. P. 263340; *C.* **1913** II, 829; *Frdl.* **11**, 543). — Nadeln. Sintert von 200° an, ist bei 300° noch nicht geschmolzen (FR.); zersetzt sich von 200° an (H. F.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig löslich in Benzol und Chloroform (FR.). — Liefert beim Kochen mit Eisessig Anthrachinon-sulfonsäure-(1), Di-anthrachinonyl-(1)-disulfid und das (nicht isolierte) Di-anthrachinonyl-(1)-disulfoxyd (FR.). Gibt bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung 1-Mercapto-anthrachinon (H. F., D. R. P. 292457; *C.* **1916** II, 42; *Frdl.* **13**, 394). Liefert mit Bromwasserstoff in Eisessig Anthrachinonyl-(1)-schwefelbromid, mit Jodwasserstoff in Eisessig Di-anthrachinonyl-(1)-disulfid (FR., SCHÜRMANN, *B.* **47**, 1199). — Die rötlichgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure ändert beim Erwärmen die Farbe nicht (H. F.).

Anthrachinon-sulfinsäure-(2), Anthrachinon-β-sulfinsäure $C_{14}H_8O_4S$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot SO_2H$. *B.* Durch Reduktion von Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-chlorid mit Natriumsulfid in Wasser bei ca. 40° (Höchster Farbw., D. R. P. 263340; *C.* **1913** II, 829; *Frdl.* **11**, 543). — Krystalle (aus Essigester oder Aceton). F: 215°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, etwas löslich in Wasser (H. F.). — Liefert mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol bei Gegenwart von Salzsäure in Eisessig [4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-anthrachinonyl-(2)-sulfon (HINSBERG, *B.* **50**, 472). Die rötlichgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen tiefrot (H. F.). Gibt in alkal. Lösung mit wenig $Na_2S_2O_4$ eine tiefbraune Färbung, die an der Luft wieder verschwindet, mit viel $Na_2S_2O_4$ eine gelbe Lösung, die an der Luft grün wird und dann verblaßt (H. F.). — Die Alkalisalze lösen sich in Wasser mit gelber Farbe (H. F.).

7-Chlor-anthrachinon-sulfinsäure-(2) $C_{14}H_7O_4ClS = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3\cdot SO_2H$. *B.* Durch Reduktion von (nicht näher beschriebenem) 7-Chlor-anthrachinon-sulfonsäure-(2)-chlorid mit Natriumsulfid in Wasser bei ca. 40° (Höchster Farbw., D. R. P. 263340; *C.* **1913** II, 829; *Frdl.* **11**, 543). — F: 215°.

b) Sulfinsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_2$.

1.2-Benzo-anthrachinon-sulfinsäure-(x), Naphthanthrachinon-sulfinsäure-(x) $C_{18}H_{10}O_4S = C_{18}H_9O_2\cdot SO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von Naphthanthrachinon-sulfonsäure-(x)-chlorid mit Natriumsulfid und Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 263340; *C.* **1913** II, 829; *Frdl.* **11**, 543). — Gelbe Krystalle (aus Essigester). F: 220°.

E. Oxy-oxo-sulfinsäuren.

1-Oxy-anthrachinon-sulfinsäure-(4) $C_{14}H_8O_5S = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot SO_2H$. *B.* Durch Eintragen von 1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(4)-chlorid und Natriumbicarbonat in Na_2SO_3-Lösung und Erwärmen bis auf 70° (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **47**, 1201). — Gelbe Täfelchen. Färbt sich von 165° an rot, F: ca. 250° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in verd. Säuren. — Gibt mit Bromwasserstoff in Eisessig 4.4'-Dioxy-1.1'-dianthrachinonyldisulfid. — Die Alkalisalze bilden rote Nadeln und sind in Wasser schwer löslich.

F. Sulfinsäuren der Carbonsäuren.

Benzoesäure-sulfinsäure-(2), o-Carboxy-benzolsulfinsäure $C_7H_6O_4S = HO_2S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 21)*. *B.* In geringer Menge durch Reduktion des stabilen o-Sulfo-benzoesäuredichlorids (Syst. No. 1585) mit Na_2SO_3 in alkal. Lösung (DAVIS, SMILES, *Soc.* **97**, 1295). — Gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure Diphenyldisulfoxyd-dicarbonsäure-(2.2') (Ergw. Bd. X, S. 58) (HILDITCH, *Soc.* **97**, 2591). Liefert mit Benzol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure Thioxanthon (D., SM.).

Benzoesäure-sulfinsäure-(3), m-Carboxy-benzolsulfinsäure $C_7H_6O_4S = HO_2S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 21)*. *B.* Durch Reduktion von m-Sulfo-benzoesäuredichlorid mit Na_2SO_3 in alkal. Lösung (DAVIS, SMILES, *Soc.* **97**, 1294). — Krystalle (aus Wasser). F: 195—200° (Zers.). Löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln. — Liefert mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure N.N-Bis-[3-carboxy-benzolsulfonyl]-hydroxylamin. Gibt mit Phenetol und konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung.

VI. Sulfonsäuren.

A. Monosulfonsäuren.

1. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3S$.

1. Benzolsulfonsäure $C_6H_6O_3S = C_6H_5\cdot SO_3H$ *(S. 26)*. *B.* Beim Einleiten von Benzoldampf in auf 160—170° erhitzte Schwefelsäure (D: 1,84) (MOHRMANN, *A.* **410**, 385). Durch elektrolytische Oxydation von Äthylphenylsulfid in Chlorwasserstoff-Eisessig (FICHTER, WENK, *B.* **45**, 1382) und von Diphenyldisulfid in Eisessig-Salzsäure (F., W.). — Darstellung von Benzolsulfonsäure in technischem Maßstab: F. ULLMANN, G. COHN in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. II [Berlin-Wien 1928], S. 279; Bd. VIII [1931], S. 336; S. P. SCHOTZ, Synthetic Organic Compounds [London 1925], S. 181. Isolierung von Benzolsulfonsäure aus dem durch Sulfurieren von Benzol erhaltenen Gemisch durch Überführung in das Natriumsalz: UHLMANN, D. R. P. 229537; *C.* **1911** I, 274; *Frdl.* **10**, 112. — F: 52,5° (wasserfrei) (MENSCHUTKIN, Ж. **44**, 1108; *C.* **1912** II, 1437). Thermische Analyse der Systeme mit Antimontrichlorid (Eutektikum mit 52 Gew.-% $SbCl_3$; F: 13°) und mit Antimontribromid (Eutektikum mit 36,9 Gew.-% $SbBr_3$; F: 44°): M. Capillarer Aufstieg von wäßr. Lösungen in Filtrierpapier: SKRAUP, KRAUSE, v. BIEHLER, *M.* **31**, 762. Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: WRIGHT, *Soc.* **105**, 673. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 0—65°: WIGHTMAN, JONES, *Am.* **46**, 96; **48**, 345. Katalytische Wirkung von Benzolsulfonsäure bei der Reduktion von Chlorsäure durch Ferrosulfat und durch Methanol: ENFIELD, *Soc.* **97**, 2445, 2447; bei der Inversion des Rohrzuckers: ARMSTRONG, WORLEY, *C.* **1914** I, 1987. Einfluß auf die Tätigkeit von Invertin: BERTRAND, ROSENBLATT, ROSENBLATT, *C. r.* **153**, 1517; **154**, 838; **156**, 262; *Bl.* [4] **11**, 183, 467; **13**, 243.

Benzolsulfonsäure liefert bei Einw. von 3%igem Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat und etwas verd. Schwefelsäure bei 37° geringe Mengen Phenol, Brenzcatechin, Hydrochinon und wahrscheinlich auch Resorcin (MANDEL, NEUBERG, *Bio. Z.* **71**, 184). Gibt mit 1 Mol 80%iger Salpetersäure in 4 Mol konz. Schwefelsäure bei 20—30° 68% der Theorie 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1), 20% 2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) und 6% 4-Nitro-benzolsulfonsäure-(1); mit abnehmender Schwefelsäuremenge und steigender Temperatur nimmt

die Ausbeute an 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) bis auf 40% ab, die an 2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) und 4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) bis auf 27% bezw. 12% zu (OBERMILLER, *J. pr.* [2] **89**, 70, 81; *Z. ang. Ch.* **27**, 38). Liefert beim Kochen mit Königswasser Trichlornitromethan (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **38**, 1819). Benzolsulfonsäure liefert beim Kochen mit Thionylchlorid Benzolsulfonsäureanhydrid und Benzolsulfochlorid (H. MEYER, SCHLEGL, *M.* **34**, 569); die Alkalisalze werden durch siedendes Thionylchlorid nicht verändert; das Silbersalz gibt mit Thionylchlorid Benzolsulfochlorid (M., SCH., *M.* **34**, 571); beim Erhitzen von benzolsulfonsaurem Natrium mit Thionylchlorid auf 180° entsteht Chlorbenzol (M., *M.* **36**, 721). {Benzolsulfonsäure liefert bei weiterer Sulfurierung .... (HOLLEMAN, Die direkte Einführung .... S. 75, 199}; H., POLAK, *R.* **29**, 416, 433). Beim Verschmelzen von benzolsulfonsaurem Natrium mit Ätznatron entsteht neben Phenol auch etwas Thiophenol (CAPPELLI, *G.* **48** II, 107); zur Überführung von Benzolsulfonsäure in Phenol vgl. ferner WILLSON, K. H. MEYER, *B.* **47**, 3161; BOSWELL, DICKSON, *Am. Soc.* **40**, 1786; PETERKIN, *C.* **1919** II, 583; HOTSON, *C.* **1919** II, 851. Benzolsulfonsaures Natrium gibt bei der Destillation mit 1 Mol Kaliumphenolat Diphenyläther (NOLLAU, DANIELS, *Am. Soc.* **36**, 1887).

Salze der Benzolsulfonsäure.

Darstellung von benzolsulfonsauren Salzen durch Sulfurieren von Benzol in Gegenwart von Metallsalzen: SEYEWETZ, POIZAT, *Bl.* [4] **9**, 249. — $NH_4C_6H_5O_3S$. Krystallographisches: STEINMETZ, *Z. Kr.* **53**, 465. Erweicht von 260° an, schmilzt bei 271—275° (ROUILLER, *Am.* **47**, 494 Anm. 1). D: 1,342 (ST.). — Hydroxylaminsalz. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (S., P., *Bl.* [4] **9**, 252). — $NaC_6H_5O_3S$. Einfluß auf die Löslichkeit von Äther in Wasser: THORIN, *Ph. Ch.* **89**, 688. Lösungsvermögen der wäßr. Lösung für verschiedene organische Substanzen: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 147. — $KC_6H_5O_3S$. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol: LIFSCHITZ, BECK, *Helv.* **2**, 138. — Verbindung von benzolsulfonsaurem Kalium mit Brenzcatechin $KC_6H_5O_3S + C_6H_6O_2$. *B.* Aus den Komponenten in mäßig warmem Wasser (WEINLAND, DENZEL, *B.* **47**, 2992). Blättchen. — $Cu(C_6H_5O_3S)_2 + 6H_2O$. Schwach blaugrüne mikroskopische Prismen. Wird bei 115° wasserfrei; das wasserfreie Salz addiert bei gewöhnlicher Temperatur 5 Mol NH_3 und wird dabei blau (EPHRAIM, *B.* **51**, 657). — $Zn(C_6H_5O_3S)_2 + 6H_2O$ (S., P., *Bl.* [4] **9**, 250; E.). Das wasserfreie Salz addiert bei Zimmertemperatur 4 Mol, bei —12° 5 Mol NH_3 (E.). — $Al(C_6H_5O_3S)_3 + 9H_2O$. Sehr hygroskopische Krystalle (DUBSKY, *J. pr.* [2] **93**, 160). Wird bei 100—110° wasserfrei. — $Di(C_6H_5O_3S)_3 + 9H_2O$. Rhombisch bipyramidal (RODD, *C.* **1913** II, 1741; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 302). — Chromisalz. Violette Blättchen (S., P.). — $Fe(C_6H_5O_3S)_2 + 6H_2O$. Fast farblose Blättchen (aus Wasser) (S., P.); monoklin prismatische, grünliche Tafeln (aus Wasser) (ARMSTRONG, RODD, *C.* **1914** II, 927; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 300). Magnetisches Verhalten: A., R. Löst sich in Wasser bei 18° zu 11,8% (S., P.). — $Fe(C_6H_5O_3S)_3 + 9H_2O$. Gelbe Blättchen (aus Essigester), Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei ca. 60°; die Schmelze wird bei 80° klar, gibt bei 120° Wasser ab und wird bei 160° wieder fest (D., *J. pr.* [2] **90**, 108). Wird bei 70—80° wasserfrei. — $Co(C_6H_5O_3S)_2 + 6H_2O$. Monoklin prismatisch (A., R.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 301). Magnetisches Verhalten: A., R. — $Ni(C_6H_5O_3S)_2 + 6H_2O$ (S., P.; A., R.; E., *B.* **51**, 657). Dunkelgrüne Krystalle (A., R.); hellgrüne Blättchen (aus Wasser); wird beim Entwässern hellgelb (E.). Monoklin prismatisch (A., R.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 300). Magnetisches Verhalten: A., R. Das wasserfreie Salz addiert bei gewöhnlicher Temperatur unter Violettfärbung 6 Mol NH_3 (E.).

Salz des Acetamidins $C_2H_6N_2 + C_6H_6O_3S$. *B.* Aus 1 Mol Essigsäure und 2 Mol Benzolsulfamid bei 220° (ROUILLER, *Am.* **47**, 488). Nadeln (aus Wasser). F: 136°. — Salz des Benzamidins $C_7H_8N_2 + C_6H_6O_3S$. *B.* Aus 1 Mol Benzoesäure und 2 Mol Benzolsulfamid bei 225° (R., *Am.* **47**, 483). Nadeln (aus Wasser). F: 173°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, wird aus der alkoh. Lösung durch Äther gefällt. Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 200° Benzolsulfonsäure und Benzoesäure. Spaltet beim Erhitzen mit Alkalilaugen 2 Mol, beim Kochen mit Magnesiumhydroxyd und Wasser 1 Mol Ammoniak ab. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Salz des 3-Brom-benzamidins $C_7H_7N_2Br + C_6H_6O_3S$. *B.* Aus 1 Mol 3-Brom-benzoesäure und 2 Mol Benzolsulfamid bei 220° (R., *Am.* **47**, 492). Gelbliche Krystalle (aus Wasser). F: 156—158°. — Salz des 3-Nitro-benzamidins $C_7H_7O_2N_3 + C_6H_6O_3S$. *B.* Aus 1 Mol 3-Nitro-benzoesäure und 2 Mol Benzolsulfamid bei 220° (R., *Am.* **47**, 491). Tafeln (aus Wasser). F: 198—200°. — Salz des 4-Nitro-benzamidins $C_7H_7O_2N_3 + C_6H_6O_3S$. *B.* Aus 1 Mol 4-Nitro-benzoesäure und 2 Mol Benzolsulfamid bei 220° (R., *Am.* **47**, 491). Nadeln (aus Wasser), Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 250°. — Salz des Phenacetamidins $C_8H_{10}N_2 + C_6H_6O_3S$. *B.* Aus 1 Mol Phenylessigsäure und 2 Mol Benzolsulfamid bei 220° (R., *Am.* **47**, 492). Krystalle (aus Wasser). F: 182—183°. — Salz des p-Cyan-benzamidins $C_8H_7N_3 + C_6H_6O_3S$. *B.* In geringer Menge aus Terephthalsäure und Benzolsulfamid bei 220° (R., *Am.* **47**, 494). Krystalle (aus Alkohol). F: 215—218°. Gibt beim Kochen mit Magnesiumhydroxyd und Wasser p-Cyan-benzamid. — Salz des Harnstoffs $CH_4ON_2 + C_6H_6O_3S$. Nadeln (aus

Alkohol). F: 162—163° (SEYEWETZ, POIZAT, *Bl.* [4] **9**, 252). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Aceton, unlöslich in Äther. — Salz des Semicarbazids. Tafeln. F: 187° (Zers.) (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 414). Leicht löslich in Wasser und in heißem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Funktionelle Derivate der Benzolsulfonsäure.

Benzolsulfonsäureäthylester $C_8H_{10}O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$ *(S. 30). B.* Aus Benzolsulfochlorid und absol. Alkohol in Gegenwart von Trimethylamin (VORLÄNDER, NOLTE, *B.* **46**, 3219). Geschwindigkeit der Bildung aus Benzolsulfochlorid und Alkohol bei 30°: GOUBAU, *C.* **1911** II, 18. — Kp_{15}: 156° (V., N.).

Benzolsulfonsäure-l-menthylester $C_{16}H_{24}O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 30). B.* Aus Benzolsulfochlorid und der Natriumverbindung des l-Menthols in Benzol (FERNS, LAPWORTH, *Soc.* **101**, 276). — F: 79—80° (F., L.). $[\alpha]_D^{20}$: —72,7° (in Chloroform; c = 5), —73,2° (in Chloroform; c = 2,5) (HILDITCH, *Soc.* **99**, 233). — Wird beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak nicht wesentlich verändert; bei Einw. von Anilin bei gewöhnlicher Temperatur erhält man benzolsulfonsaures Anilin und Menthen (F., L., *Soc.* **101**, 280). Gibt mit Äthylmagnesiumbromid Menthen und benzolsulfonsaures Magnesium; bei der Einw. von α-Naphthylmagnesiumbromid wurde außerdem noch Naphthalin isoliert (F., L., *Soc.* **101**, 284).

Benzolsulfonsäure-[2-dichlormethyl-phenylester] $C_{13}H_{10}O_3Cl_2S = C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHCl_2$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-o-tolylester *(Hptw., S. 31)* und Chlor bei 150—180° (RASCHIG, D. R. P. 233631; *C.* **1911** I, 1388; *Frdl.* **10**, 163). — Nadeln (aus Alkohol). F: 73°. — Gibt bei der Verseifung mit Alkalien Salicylaldehyd.

2-Benzolsulfonyloxy-3-methoxy-benzaldehyd $C_{14}H_{12}O_5S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd und Benzolsulfochlorid in Gegenwart von Natronlauge (RUPP, LINCK, *Ar.* **253**, 36). — Blättchen (aus Alkohol). F: 121°. Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

2-Benzolsulfonyloxy-3-methoxy-benzoesäure $C_{14}H_{12}O_6S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Benzolsulfonyloxy-3-methoxy-benzaldehyd durch Oxydation mit Permanganat in Magnesiumsulfat-Lösung (RUPP, LINCK, *Ar.* **253**, 38). Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 195°. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge 2-Oxy-3-methoxy-benzoesäure.

Benzolsulfonsäureanhydrid $C_{12}H_{10}O_5S_2 = (C_6H_5 \cdot SO_2)_2O$ *(S. 34). B.* Beim Kochen von Benzolsulfonsäure mit Thionylchlorid (H. MEYER, SCHLEGL, *M.* **34**, 569). — F: 90—91°. — Benzolsulfonsäureanhydrid wird durch reines Wasser auch bei mehrtägiger Einw. nicht wesentlich verändert, wird aber bei Einw. von wasserhaltigen Lösungsmitteln, wie Chloroform oder Äther, oder beim Aufbewahren unter Luftzutritt rasch hydrolysiert (M., SCH., *M.* **34**, 567). Gibt beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak Benzolsulfamid und benzolsulfonsaures Ammonium (M., SCH., *M.* **34**, 570). Liefert mit Thionylchlorid bei 160—170° Chlorbenzol (M., *M.* **36**, 721).

Benzolsulfonsäurechlorid, Benzolsulfochlorid $C_6H_5O_2ClS = C_6H_5 \cdot SO_2Cl$ *(S. 34). Darstellung* aus Benzol und Chlorsulfonsäure: Organic Syntheses **10** [New York 1930], S. 6; Coll. Vol. **1** [New York 1932], S. 78; aus benzolsulfonsaurem Natrium und Phosphorpentachlorid: L. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 22. Aufl. v. H. WIELAND [Berlin-Leipzig 1930], S. 184; Org. Synth. Coll. Vol. 1, S. 77; aus benzolsulfonsaurem Natrium und Phosphoroxychlorid: Org. Synth. Coll. Vol. **1**, S. 78. — E: 14,6° (OLIVIER, *R.* **35**, 167). Kp_{10}: 113—115°; Kp_{15}: 118—120° (Org. Synth. Coll. Vol. **1**, S. 79). Kryoskopische Konstante: 7,4 (für 1 kg Lösungsmittel) (O., *R.* **35**, 175). Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 70. — Bei ultravioletter Bestrahlung einer äther. Lösung von Benzolsulfochlorid wird Chlor entwickelt (O., *R.* **36**, 124). Benzolsulfochlorid gibt beim Erhitzen mit Natriumsulfid und Wasser auf 100° Benzolsulfinsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 224019; *C.* **1910** II, 513; *Frdl.* **10**, 115). Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzol oder Chlorbenzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 30°: O., *R.* **33**, 250; **35**, 166. Geschwindigkeit der Reaktion mit Äthylalkohol bei 30°: GOUBAU, *C.* **1911** II, 18. Benzolsulfochlorid gibt mit Natrium-malonester die Natriumverbindung des Phenylsulfonmalonsäurediäthylesters, benzolsulfinsaures Natrium und Äthantetracarbonsäuretetraäthylester (JACKSON, WHITMORE, *Am. Soc.* **37**, 1926). Liefert mit Trimethylamin in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung Benzolsulfonyl-trimethylammoniumchlorid (S. 12) (KAUFFMANN, VORLÄNDER, *B.* **43**, 2741; VORLÄNDER, NOLTE, *B.* **46**, 3219, 3221); in absolut-alkoholischer Lösung entsteht Benzolsulfonsäureäthylester (V., N.). Einw. von Benzolsulfochlorid auf primäre, sekundäre und tertiäre Amine in äther. Lösung: V., N., *B.* **46**, 3224; SCHWARTZ, DEHN, *Am. Soc.* **39**, 2444. Benzolsulfochlorid gibt mit Äthylzinkjodid benzolsulfinsaures Zink und wenig Äthylphenylsulfon (BLAISE, *Bl.* [4] **9**, XXIV). — Verbindung

mit Aluminiumchlorid $C_6H_5O_2ClS + AlCl_3$ *(S. 39)*. Zeigt in gefrierendem Benzolsulfochlorid das einfache Molekulargewicht (O., *R.* **35**, 176).

Benzolsulfonsäureamid, Benzolsulfamid $C_6H_7O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH_2$ *(S. 39)*. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am.* **23**, 292; vgl. KRAUS, BRAY, *Am. Soc.* **35**, 1343. — Liefert bei Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid bei 60—80° Thiophenol (E. FISCHER, *B.* **48**, 97). Gibt beim Erhitzen mit $^1/_2$ Mol Essigsäure auf 220° das Benzolsulfonat des Acetamidins (S. 10); reagiert analog mit Benzoesäure, substituierten Benzoesäuren und Phenylessigsäure (ROUILLER, *Am.* **47**, 479). — $CuC_6H_6O_2NS + 2NH_3$. *B.* Aus „Cuproimid" (aus Tetramminkupfernitrat und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak) und Benzolsulfamid in flüssigem Ammoniak (FRANKLIN, *Am. Soc.* **37**, 2288). Farblose Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen. Geht an der Luft rasch in das Cuprisalz über. — $Cu(C_6H_6O_2NS)_2 + 7NH_3$. *B.* Aus Benzolsulfamid und einer Lösung von Kupferoxyd in flüssigem Ammoniak (FR., *Am. Soc.* **37**, 2291). Blaue Prismen. Gibt bei 20° unter vermindertem Druck $3NH_3$ ab. — $AgC_6H_6O_2NS + 2NH_3$. *B.* Aus „Silberamid" (aus Silbernitrat und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak) oder Silberoxyd und Benzolsulfamid in flüssigem Ammoniak (FR., *Am. Soc.* **37**, 2282). Krystalle. Gibt bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol, bei 200° alles Ammoniak ab. — $TlC_6H_6O_2NS + 2NH_3$. *B.* Aus „Thalliumnitrid" (aus Thalliumnitrat und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak) und Benzolsulfamid in flüssigem Ammoniak bei —70° (FR., *Am. Soc.* **37**, 2284). Krystalle. Gibt bei —40° und bei 100° je 1 Mol NH_3 ab.

Benzolsulfonyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd $C_9H_{15}O_3NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Benzolsulfochlorid und Trimethylamin in Wasser oder verd. Alkohol in der Kälte (KAUFFMANN, VORLÄNDER, *B.* **43**, 2741; VORLÄNDER, NOLTE, *B.* **46**, 3219, 3221). — Die wäßr. Lösung der freien Base gibt sofort Trimethylamin ab und hinterläßt beim Eindampfen das Benzolsulfonat (s. u.); die wäßr. Lösung des Carbonats reagiert alkalisch und ist etwas haltbarer als die der freien Base (V., N., *B.* **46**, 3226). Beim Kochen des Chloroplatinats mit Natronlauge erhält man Trimethylamin und benzolsulfonsaures Natrium (V., N., *B.* **46**, 3224). — $C_9H_{14}O_2SN\cdot Cl$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: ca. 185° (Zers.); leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion (V., N., *B.* **46**, 3225). Physiologische Wirkung: K., V., *B.* **43**, 2743. — $C_9H_{14}O_2SN\cdot ClO_4$. Nadeln. F: ca. 145° (V., N., *B.* **46**, 3227). — $(C_9H_{14}O_2SN)_2Cr_2O_7$. Orangefarbige Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 202° (V., N., *B.* **46**, 3227). — $C_9H_{14}O_2SN\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 194—200° (V., N., *B.* **46**, 3226; vgl. K., V.). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. — $C_9H_{14}O_2SN\cdot Cl + TlCl_3$. Nadeln (V., N., *B.* **46**, 3227). — $2C_9H_{14}O_2SN\cdot Cl + SnCl_4$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei ca. 245° (V., N., *B.* **46**, 3227). — $2C_9H_{14}O_2SN\cdot Cl + PtCl_4$. Hellgelbe Tafeln oder Prismen. Schmilzt bei ca. 215—220° (V., N., *B.* **46**, 3220, 3222; vgl. K., V.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser unter geringer Zersetzung. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 150°. — Pikrat $C_9H_{14}O_2SN\cdot C_6H_2O_7N_3$. Tafeln (aus Wasser). F: ca. 137° (V., N., *B.* **46**, 3227). — Benzolsulfonat $C_9H_{14}O_2SN\cdot C_6H_5O_3S$. Krystallinisch (V., N., *B.* **46**, 3226).

Benzolsulfonsäure-[d-sek.-butylamid] $C_{10}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus d-sek.-Butylamin und Benzolsulfochlorid in alkal. Lösung (POPE, GIBSON, *Soc.* **101**, 1707). — Nadeln (aus Petroläther). F: 62—63°. $[\alpha]_D^{20}$: +2,4° (in Alkohol; c = 3); zeigt in Alkohol keine Rotationsdispersion. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

Benzolsulfonsäure-[dl-sek.-butylamid] $C_{10}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$ *(S. 41)*. F: 68° (POPE, GIBSON, *Soc.* **101**, 1703). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

8-Benzolsulfamino-octanon-(2) $C_{14}H_{21}O_3NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_5\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 8-Amino-octanon-(2) (Ergw. Bd. III/IV, S. 456) und Benzolsulfochlorid in alkal. Lösung (GABRIEL, *B.* **43**, 357). — Nadeln und Blättchen (aus Alkohol). F: 77—78°.

N-Stearyl-benzolsulfamid $C_{24}H_{41}O_3NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CO\cdot[CH_2]_{16}\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzolsulfamid-kalium und Stearinsäurechlorid bei 100—120° (BÜCKEL, D. R. P. 281363; *C.* **1915** I, 230; *Frdl.* **12**, 89). — Krystalle (aus Alkohol). F: 104°.

N.N'-Dibenzolsulfonyl-oxalsäurediamid $C_{14}H_{12}O_6N_2S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfamid und Oxalylchlorid in siedendem Benzol (VAN CHARANTE, *R.* **32**, 94). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter schwacher Zersetzung bei 256° (korr.). Löslich in Aceton, unlöslich in Benzol.

N-Benzolsulfonyl-N-methyl-aminoessigsäure, Benzolsulfonylsarkosin $C_9H_{11}O_4NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 45)*. *B.* Aus Sarkosinhydrochlorid und Benzolsulfochlorid in Gegenwart von Natronlauge (THOMAS, SCHOTTE, *H.* **104**, 148). — F: 179°. — Wird im Organismus des Kaninchens nicht verändert.

Benzolsulfonyl-iminodiessigsäuredimethylester $C_{12}H_{15}O_6NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Benzolsulfochlorid und Iminodiessigsäuredimethylester bei 100° (DUBSKY, BLUMER, *B.* **52**, 218). — Nadeln (aus Alkohol). F: 55—57°. Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum. Leicht löslich in Methanol, Äther und Benzol, schwerer in kaltem Alkohol.

Benzolsulfonyl - iminodiessigsäurediamid $C_{10}H_{13}O_4N_3S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Benzolsulfonyl-iminodiessigsäuredimethylester und methylalkoholischem Ammoniak bei 0° (DUBSKY, BLUMER, *B.* **52**, 219). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164°. Löslich in Äther, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Benzol. — Zersetzt sich beim Erhitzen im Vakuum.

γ-Benzolsulfamino-buttersäure $C_{10}H_{13}O_4NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von γ-Amino-buttersäure mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge (THOMAS, SCHOTTE, *H.* **104**, 152). — Krystalle (aus Essigester). F: 91—92°.

γ-[Benzolsulfonyl-methyl-amino]-buttersäure $C_{11}H_{15}O_4NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Findet sich im Harn von Kaninchen nach Verfütterung von ε-[Benzolsulfonyl-methyl-amino]-n-capronsäure (THOMAS, SCHOTTE, *H.* **104**, 151). Durch Schütteln von γ-Benzolsulfamino-buttersäure mit Dimethylsulfat und Natronlauge (TH., SCH., *H.* **104**, 152). — Krystalle (aus Benzol). F: ca. 86—88°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester und heißem Benzol. — Wird im Organismus des Kaninchens nicht verändert.

δ-Benzolsulfamino-n-valeriansäure $C_{11}H_{15}O_4NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ *(S. 46)*. *B.* Aus δ-Amino-n-valeriansäure und Benzolsulfochlorid in alkal. Lösung (E. FISCHER, BERGMANN, *A.* **398**, 110 Anm.).

δ-[Benzolsulfonyl-methyl-amino]-n-valeriansäure $C_{12}H_{17}O_4NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus δ-Benzolsulfamino-n-valeriansäure und Methyljodid in verd. Natronlauge bei 63—65° (E. FISCHER, BERGMANN, *A.* **398**, 110). — Nadeln oder Prismen. F: 70—71° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und heißem Wasser, schwerer in Äther, sehr wenig in kaltem Wasser und in Petroläther. Ziemlich leicht löslich in rauchender Salzsäure. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Wasserbad δ-Methylamino-n-valeriansäure.

ε-[Benzolsulfonyl-methyl-amino]-n-capronsäure $C_{13}H_{19}O_4NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus ε-Methylamino-n-capronsäure beim Schütteln mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge (THOMAS, SCHOTTE, *H.* **104**, 149). — Krystalle (aus Petroläther und wenig Benzol). F: 57°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, fast unlöslich in heißem Wasser. — Geht im Organismus des Kaninchens teilweise in γ-[Benzolsulfonyl-methyl-amino]-buttersäure über.

1.6-Bis-[benzolsulfonyl-methyl-amino]-hexan, N.N'-Dibenzolsulfonyl-N.N'-dimethyl-hexamethylendiamin $C_{20}H_{28}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Krystallpulver (aus Alkohol). F: 182° (v. BRAUN, *B.* **43**, 2858). Schwer löslich in warmem Alkohol, leicht in Wasser, unlöslich in Alkalien.

α.δ-Bis-benzolsulfamino-n-valeriansäure, N.N'-Dibenzolsulfonyl-dl-ornithin $C_{17}H_{20}O_6N_2S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dl-Ornithin durch Schütteln mit Benzolsulfochlorid und verd. Natronlauge bei 46—48° (E. FISCHER, BERGMANN, *A.* **398**, 105). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Essigester + Petroläther); wird über Phosphorpentoxyd bei 60° und 10 mm Druck wasserfrei und nimmt an feuchter Luft wieder $1H_2O$ auf. F: 155—157° (korr.) (wasserfrei). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und heißem Wasser, schwer in Benzol und Chloroform.

α.δ-Bis-[benzolsulfonyl-methyl-amino]-n-valeriansäure, N.N'-Dibenzolsulfonyl-N.N'-dimethyl-dl-ornithin $C_{19}H_{24}O_6N_2S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Dibenzolsulfonyl-dl-ornithin und Methyljodid in verd. Natronlauge bei 65° (E. FISCHER, BERGMANN, *A.* **398**, 106). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 141—142° (korr.); die trübe Schmelze klärt sich bei 144°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in siedendem Benzol, schwer in heißem Wasser, sehr schwer in Äther. — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 100° N.N'-Dimethyl-dl-ornithin (Ergw. Bd. III/IV, S. 512).

Benzolsulfonsäurechloramid, N-Chlor-benzolsulfamid $C_6H_6O_2NClS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NHCl$ *(S. 48)*. Die wäßr. Lösung der Natriumverbindung wirkt antiseptisch (DAKIN, *C. r.* **161**, 152).

Benzolsulfonsäuredichloramid, N.N-Dichlor-benzolsulfamid $C_6H_5O_2NCl_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NCl_2$ *(S. 48)*. Gelbliche monokline Tafeln (DRUGMAN, *Z. Kr.* **53**, 269).

Benzolsulfonsäuredibromamid, N.N-Dibrom-benzolsulfamid $C_6H_5O_2NBr_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NBr_2$ *(S. 49)*. Liefert bei Einw. von konz. Schwefelsäure in der Kälte eine Verbindung,

in der wahrscheinlich 2.5-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1)-amid vorliegt, und eine bei 135—140° schmelzende Substanz (KASTLE, *Am.* **45**, 222).

Benzolsulfonsäure-äthylnitrosamid, N-Nitroso-N-äthyl-benzolsulfamid $C_8H_{10}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf Benzolsulfonsäureäthylamid (BAYER & Co., D. R. P. 224388; *C.* **1910 II**, 609; *Frdl.* **10**, 1216). — Krystalle. F: 60°. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Bei der Einw. auf β-Naphthol in alkoh. Kalilauge entsteht Äthyl-β-naphthyl-äther.

Benzolsulfhydroxamsäure, N-Benzolsulfonyl-hydroxylamin $C_6H_7O_3NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot OH$ *(S. 51)*. Bei dem Nachweis von Aldehyden nach ANGELI-RIMINI, der auf der Bildung der zugehörigen Hydroxamsäuren bei der Umsetzung mit Benzolsulfhydroxamsäure beruht, ist ein Überschuß von Alkali zu vermeiden, da sonst auch aus Ketonen (unter Spaltung) Hydroxamsäuren entstehen können; so liefert Benzolsulfhydroxamsäure in alkal. Lösung mit Methylbenzylketon, Desoxybenzoin, Benzil oder Benzoin Benzhydroxamsäure, mit 3.4-Methylendioxy-phenylaceton Piperonylhydroxamsäure; bei der Umsetzung mit Methylbenzylketon entsteht außerdem N-Benzyl-N-acetyl-hydroxylamin (ANGELI, *R. A. L.* [5] **20 II**, 447; **21 I**, 622; **22 I**, 851; vgl. a. BALBIANO, *R. A. L.* [5] **20 II**, 248; **21 I**, 390; **22 I**, 576).

N.N'-Dibenzolsulfonyl-hydrazin $C_{12}H_{12}O_4N_2S_2 = C_6H_5.SO_2 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 53)*. Liefert mit Nitrosobenzol in Gegenwart von Alkalien die Verbindung $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot N{:}N({:}O) \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2228) (ANGELI, *R. A. L.* [5] **24 I**, 1097).

N'-Benzolsulfonyl-N-nitroso-N-methyl-hydrazin $C_7H_9O_3N_3S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Nitroso-N-methyl-hydrazin und Benzolsulfochlorid in alkal. Lösung (THIELE, *A.* **376**, 249). — Gelbliche Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 83°. Leicht löslich in Sodalösung.

Substitutionsprodukte der Benzolsulfonsäure.

4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1), p-Chlor-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_3ClS = C_6H_4Cl \cdot SO_3H$ *(S. 54)*. *B.* Beim Eintragen von Chlorbenzol in rauchende Schwefelsäure (10% SO_3-Gehalt) unterhalb 60° (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1815). — Einfluß auf die Geschwindigkeit der Rohrzucker-Inversion: ARMSTRONG, WORLEY, *C.* **1914 I**, 1987. — p-Chlor-benzolsulfonsäure gibt beim Erhitzen mit Thionylchlorid im geschlossenen Rohr auf 180° p-Dichlor-benzol (H. MEYER, *M.* **36**, 721). Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 300° 5-Chlor-benzol-disulfonsäure-(1.3) (OLIVIER, *R.* **37**, 307; **38**, 351). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Barytwasser im Kupferkessel auf 200° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 288116; *C.* **1915 II**, 1269; *Frdl.* **12**, 159) oder mit verd. Natronlauge auf 300° (WILLSON, K. H. MEYER, *B.* **47**, 3163) erhält man p-Phenolsulfonsäure. — $KC_6H_4O_3ClS$. Rhomben oder Prismen (aus Wasser). Magnetisches Verhalten: ARMSTRONG, RODD, *C.* **1914 II**, 927. — $Mg(C_6H_4O_3ClS)_2 + 6H_2O$. Monoklin prismatisch (MUMMERY, *C.* **1914 II**, 1188; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 305). — $Fe(C_6H_4O_3ClS)_2 + 6H_2O$. Monoklin prismatisch (A., R.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 306). Magnetisches Verhalten: A., R. — $Co(C_6H_4O_3ClS)_2 + 6H_2O$. Monoklin prismatisch (A., R.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 307). Magnetisches Verhalten: A., R.

Chlorid $C_6H_4O_2Cl_2S = C_6H_4Cl \cdot SO_2Cl$ *(S. 55)*. Monoklin prismatisch (MUMMERY, *Pr. Roy. Soc.* [A] **90**, 455; *C.* **1914 II**, 1188; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 314). F: 50,5—51,5° (korr.) (OLIVIER, *R.* **33**, 246), 53,3° (M.). — Entwickelt in äther. Lösung, in geringerem Maße auch in Chloroform-Lösung, im Sonnenlicht oder bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in Gegenwart von Sauerstoff Chlor und Chlorwasserstoff; der Rückstand gibt mit Wasser p-Chlor-benzolsulfonsäure (OLIVIER, *R.* **36**, 117). Wird durch kaltes Wasser nicht zersetzt (O., *R.* **33**, 246; vgl. *R.* **33**, 101, 149). Gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 160—180° 4-Chlor-benzol-disulfonsäure-(1.3) (Höchster Farbw., D. R. P. 260563; *C.* **1913 II**, 104; *Frdl.* **11**, 141; vgl. O., *R.* **38**, 356). Spaltet beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid unter Verharzung Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff ab (BÖESEKEN, *R.* **32**, 7). Geschwindigkeit der Reaktion mit Äthylalkohol bei 30°: GOUBAU, *C.* **1911 II**, 18. p-Chlor-benzolsulfonsäurechlorid gibt mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid 4-Chlor-diphenylsulfon; Geschwindigkeit der Reaktion bei 30°: O., *R.* **33**, 247; **35**, 116.

Bromid $C_6H_4O_2ClBrS = C_6H_4Cl \cdot SO_2Br$ *(S. 55)*. Monoklin prismatisch (MUMMERY, *Pr. Roy. Soc.* [A] **90**, 455; *C.* **1914 II**, 1188; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 315). F: 56° (M.).

Amid $C_6H_6O_2NClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$ *(S. 55)*. Monoklin (MUMMERY, *Pr. Roy. Soc.* [A] **90**, 455; *C.* **1914 II**, 1188; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 325). F: 143,5° (M.).

Methylamid $C_7H_8O_2NClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim Umsetzen des Chlorids mit Methylamin in Äther in Gegenwart von Pyridin (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1818). — Tafeln (aus Alkohol). F: 59°.

Chloramid $C_6H_5O_2NCl_2S = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot NHCl$. *B.* Das Natriumsalz bezw. Kaliumsalz entsteht beim Behandeln des Dichloramids (s. u.) mit verd. Natronlauge bezw. Kalilauge (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1816). — $NaC_6H_4O_2NCl_2S + H_2O$. Krystalle. Verliert das Krystallwasser beim Erhitzen; zersetzt sich heftig bei ca. 190° (B., CH.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Natronlauge (B., CH.; DAKIN, COHEN, DAUFRESNE, KENYON, *C.* **1916** II, 1047). Wirkt stark keimtötend (D., C., D., K.). — $KC_6H_4O_2NCl_2S + H_2O$. Prismen. Verliert das Krystallwasser beim Erhitzen; zersetzt sich heftig bei ca. 160° (B., CH.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Kalilauge (B., CH.).

Methylchloramid $C_7H_7O_2NCl_2S = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln des Methylamids mit unterchloriger Säure (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1818). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 66°.

Dichloramid $C_6H_4O_2NCl_3S = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot NCl_2$. *B.* Durch Einw. von unterchloriger Säure auf das Amid (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1816). — Prismen. F: 83°.

Methylbromamid $C_7H_7O_2NClBrS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot NBr \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methylamid und unterbromiger Säure (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1818). — Gelbliche Prismen. F: 99°.

Dibromamid $C_6H_4O_2NClBr_2S = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot NBr_2$ *(S. 55)*. Gelbliche Prismen. F: 102° (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1816).

2.4-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3Cl_2S = C_6H_3Cl_2 \cdot SO_3H$ *(S. 55)*. *B.* Beim Erhitzen von m-Dichlor-benzol mit rauchender Schwefelsäure (7% SO_3-Gehalt) auf dem Wasserbad (HOLLEMAN, VAN DER LINDEN, *R.* **30**, 334). — Mikrochemischer Nachweis mit Hilfe von Rubidiumchlorid: H., v. D. L., *R.* **30**, 338. — $KC_6H_3O_3Cl_2S$. Nadeln. — $Ba(C_6H_3O_3Cl_2S)_2 + H_2O$. Tafeln (aus Wasser).

Chlorid $C_6H_3O_2Cl_3S = C_6H_3Cl_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 2.4-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1) und Phosphorpentachlorid (HOLLEMAN, VAN DER LINDEN, *R.* **30**, 335). — Monoklin prismatisch (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2000; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 315). E: 54,6° (H., v. D. L.). Läßt sich unter vermindertem Druck destillieren (H., v. D. L.).

Bromid $C_6H_3O_2Cl_2BrS = C_6H_3Cl_2 \cdot SO_2Br$. Triklin pinakoidal (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2000; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 317).

Amid $C_6H_5O_2NCl_2S = C_6H_3Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln des Chlorids (s. o.) mit konz. Ammoniak (HOLLEMAN, VAN DER LINDEN, *R.* **30**, 335). — Nadeln (aus Wasser). F: 182°.

2.5-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3Cl_2S = C_6H_3Cl_2 \cdot SO_3H$ *(S. 55)*. *B.* Durch 24-stdg. Einw. von rauchender Schwefelsäure (10% SO_3-Gehalt) auf p-Dichlor-benzol bei gewöhnlicher Temperatur (HOLLEMAN, VAN DER LINDEN, *R.* **30**, 331). — Einfluß auf die Geschwindigkeit der Rohrzucker-Inversion: ARMSTRONG, WORLEY, *C.* **1914** I, 1987. — Mikrochemischer Nachweis mit Hilfe von Natriumchlorid: H., v. D. L. — $C_6H_4O_3Cl_2S + 3H_2O$. Monoklin prismatisch (RODD, *C.* **1913** II, 1741; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 308). — $NaC_6H_3O_3Cl_2S + H_2O$. Monoklin prismatisch (R.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 308). — $KC_6H_3O_3Cl_2S$. Wasserfreie Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (R.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 308). — $Mg(C_6H_3O_3Cl_2S)_2 + 8H_2O$. Monoklin sphenoidisch (R.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 309). — $Ba(C_6H_3O_3Cl_2S)_2 + H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser sehr schwer (H., v. D. L.). — $Zn(C_6H_3O_3Cl_2S)_2 + 8H_2O$. Monoklin (R.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 309). — $La(C_6H_3O_3Cl_2S)_3 + 15H_2O$. Triklin (R.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 313). — $Pr(C_6H_3O_3Cl_2S)_3 + 12H_2O$. Hellgrün, monoklin prismatisch (R.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 312). — $Pr(C_6H_3O_3Cl_2S)_3 + 15H_2O$. Platten (R.). — $Nd(C_6H_3O_3Cl_2S)_3 + 12H_2O$. Rosa; monoklin prismatisch (R.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 312). — $Fe(C_6H_3O_3Cl_2S)_2 + 8H_2O$. Monoklin sphenoidisch (ARMSTRONG, R., *C.* **1914** II, 927; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 310). Magnetisches Verhalten: A., R. — $Co(C_6H_3O_3Cl_2S)_2 + 8H_2O$. Monoklin prismatisch (A., R.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 310). Magnetisches Verhalten: A., R.

Chlorid $C_6H_3O_2Cl_3S = C_6H_3Cl_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 2.5-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1) beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid (HOLLEMAN, VAN DER LINDEN, *R.* **30**, 331). — Krystalle (aus Benzol). Monoklin prismatisch (COLGATE, RODD, *Soc.* **97**, 1591; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 317). F: 38° (C., R.). E: 36,8° (H., v. D. L.). Läßt sich im Hochvakuum destillieren (H., v. D. L.).

Bromid $C_6H_3O_2Cl_2BrS = C_6H_3Cl_2 \cdot SO_2Br$. Monoklin prismatisch (COLGATE, RODD, *Soc.* **97**, 1591; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 318). F: 74° (C., R.).

Amid $C_6H_5O_2NCl_2S = C_6H_3Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen des Chlorids (s. o.) mit konz. Ammoniak (HOLLEMAN, VAN DER LINDEN, *R.* **30**, 332). — Nadeln (aus Wasser), Tafeln (aus Aceton + Essigester). Monoklin prismatisch (COLGATE, RODD, *Soc.* **97**, 1605; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 326). F: 182° (C., R.), 185—186° (H., v. D. L.). Schwer löslich in kaltem Wasser (H., v. D. L.).

3.4-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3Cl_2S = C_6H_3Cl_2 \cdot SO_3H$ *(S. 55). B.* Beim Erhitzen von o-Dichlor-benzol mit rauchender Schwefelsäure (7% SO_3-Gehalt) auf dem Wasserbad (HOLLEMAN, VAN DER LINDEN, *R.* **30**, 332). — $Ba(C_6H_3O_3Cl_2S)_2$. Krystallisiert aus Wasser in Nadeln mit 3 H_2O oder in Tafeln mit 2 H_2O.

Chlorid $C_6H_3O_2Cl_3S = C_6H_3Cl_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Man behandelt das Kaliumsalz der 3.4-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1) mit Phosphorpentachlorid (HOLLEMAN, VAN DER LINDEN, *R.* **30**, 333). — Monoklin prismatisch (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2000; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 322). E: 22,4° (H., v. D. L.).

Amid $C_6H_5O_2NCl_2S = C_6H_3Cl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) durch Behandeln mit konz. Ammoniak (HOLLEMAN, VAN DER LINDEN, *R.* **30**, 334). — Nadeln (aus Wasser). F: 140°.

4 - Brom - benzol - sulfonsäure - (1), p - Brom - benzolsulfonsäure $C_6H_5O_3BrS = C_6H_4Br \cdot SO_3H$ *(S. 57). B.* Beim Eintragen von Brombenzol in rauchende Schwefelsäure (10% SO_3-Gehalt) unterhalb 60° (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1815). — Einfluß auf die Geschwindigkeit der Rohrzucker-Inversion: ARMSTRONG, WORLEY, *C.* **1914** I, 1987. — Liefert beim Erhitzen mit Calciumhydroxyd und wenig Kupfersulfat in Wasser auf 180° p-Phenolsulfonsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 288116; *C.* **1915** II, 1269; *Frdl.* **12**, 159). — $Mg(C_6H_4O_3BrS)_2 + 6H_2O$. Monoklin prismatisch (MUMMERY, *C.* **1914** II, 1188; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 305). — $Fe(C_6H_4O_3BrS)_2 + 6H_2O$. Monoklin prismatisch (A., RODD, *C.* **1914** II, 927; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 306). Magnetisches Verhalten: A., R. — $Co(C_6H_4O_3BrS)_2 + 6H_2O$. Monoklin prismatisch (A., R.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 307). Magnetisches Verhalten: A., R. — $Ni(C_6H_4O_3BrS)_2 + 6H_2O$. Monoklin prismatisch (A., R.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 307). Magnetisches Verhalten: A., R.

Anhydrid $C_{12}H_8O_5Br_2S_2 = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Kochen von p-Brom-benzolsulfonsäure mit Thionylchlorid, neben dem Chlorid (H. MEYER, SCHLEGL, *M.* **34**, 571). — Krystalle (aus Äther). F: 164—167° (Zers.) (bei schnellem Erhitzen). Schwer löslich in Äther, Benzol und Petroläther. — Ist ziemlich beständig gegen kaltes Wasser.

Chlorid $C_6H_4O_2ClBrS = C_6H_4Br \cdot SO_2Cl$ *(S. 57).* Nadeln (aus Ligroin). F: 74,5° (MUMMERY, *Pr. Roy. Soc.* [A] **90**, 455; *C.* **1914** II, 1188), 75—76° (BÖESEKEN, *R.* **32**, 9). — Wird durch kaltes Wasser nicht zersetzt (OLIVIER, *R.* **33**, 101). Gibt mit Aluminiumchlorid beim Zusammenschmelzen (O., *R.* **33**, 136) oder beim Umsetzen in warmem Schwefelkohlenstoff (B.) eine additionelle Verbindung (s. u.). Geschwindigkeit der Reaktion mit Äthylalkohol bei 30°: GOUBAU, *C.* **1911** II, 18. Liefert beim Kochen mit Schwefelkohlenstoff und 15%iger Kalilauge 4-Brom-benzol-sulfinsäure-(1) (OLIVIER, *R.* **33**, 104). 4-Brom-benzol-sulfinsäure-(1) entsteht auch (neben Chlorbenzol) bei der Einw. von 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff (O., *R.* **33**, 117, 131); die Reaktion wird durch Schwefelchlorür beschleunigt (O., *R.* **33**, 137). 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid liefert mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid 4-Brom-diphenylsulfon (BÖESEKEN, *R.* **30**, 139; O., *R.* **33**, 115); reagiert analog mit Chlorbenzol, Toluol (B., *R.* **30**, 139) und Brombenzol (B., WATERMAN, *R.* **29**, 324; B., *R.* **30**, 139); Geschwindigkeit dieser Reaktionen und der Reaktion mit Nitrobenzol unter verschiedenen Bedingungen: O., *R.* **33**, 130, 152, 161; vgl. *C.* **1914** I, 2166. — Verbindung mit Aluminiumchlorid $C_6H_4O_2ClBrS + AlCl_3$. *B.* s. o. Krystalle. Zersetzt sich bei 150—200° unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff (BÖESEKEN, *R.* **32**, 9).

Bromid $C_6H_4O_2Br_2S = C_6H_4Br \cdot SO_2Br$. *B.* Beim gelinden Erwärmen eines Gemisches aus molekularen Mengen p-brom-benzolsulfonsaurem Natrium, Phosphortribromid und Brom (OLIVIER, *R.* **33**, 120). — Krystalle (aus Äther), gelbliche Krystalle (aus Benzol). F: 75,5° bis 76,5° (korr.) (O.), 77° (MUMMERY, *Pr. Roy. Soc.* [A] **90**, 455; *C.* **1914** II, 1188). — Ist beständig gegen kaltes Wasser (O.). Gibt mit Aluminiumbromid in Schwefelkohlenstoff die Verbindung $C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot AlBr_2$ [s. bei 4-Brom-benzol-sulfinsäure-(1), S. 3] (O., *R.* **33**, 122), mit Aluminiumbromid und Diphenylsulfon die Verbindung $C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot AlBr_2 + (C_6H_5)_2SO_2$ (S. 3); analoge Additionsverbindungen entstehen mit Substitutionsprodukten und Homologen des Diphenylsulfons (O., *R.* **37**, 93).

Amid $C_6H_6O_2NBrS = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$ *(S. 57).* Monoklin (MUMMERY, *Pr. Roy. Soc.* [A] **90**, 455; *C.* **1914** II, 1188; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 325). F: 165° (M.).

Chloramid $C_6H_5O_2NClBrS = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot NHCl$. *B.* Das Natriumsalz bezw. Kaliumsalz entsteht beim Behandeln des Dichloramids (s. u.) mit verd. Natronlauge bezw. Kalilauge (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1816). — $NaC_6H_4O_2NClBrS + H_2O$. Nadeln. Explodiert bei 178° nach vorangehendem Schmelzen (B., CH.). Leicht löslich in Wasser (B., CH.; DAKIN, COHEN, DAUFRESNE, KENYON, *C.* **1916** II, 1047), schwer löslich in verd. Natronlauge (D., C., D., K.). Wirkt stark keimtötend (D., C., D., K.). — $KC_6H_4O_2NClBrS + H_2O$. Nadeln. Explodiert bei 165° (B., CH.). Leicht löslich in Wasser.

Dichloramid $C_6H_4O_2NCl_2BrS = C_6H_4Br\cdot SO_2\cdot NCl_2$ *(S. 58).* Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 108° (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1816).

Bromamid $C_6H_5O_2NBr_2S = C_6H_4Br\cdot SO_2\cdot NHBr$. *B.* Das Natriumsalz bezw. Kaliumsalz entsteht bei der Einw. von verd. Natronlauge bezw. Kalilauge auf das Dibromamid (s. u.) (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1817). — $NaC_6H_4O_2NBr_2S + H_2O$. Nadeln. Explodiert bei 211°. Leicht löslich in Wasser. — $KC_6H_4O_2NBr_2S + H_2O$. Nadeln. Explodiert bei 193°. Leicht löslich in Wasser.

Dibromamid $C_6H_4O_2NBr_3S = C_6H_4Br\cdot SO_2\cdot NBr_2$. *B.* Bei Einw. von unterbromiger Säure auf das Amid (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1817). — Gelbliche Prismen. F: 132° bis 133° (Zers.).

4-Chlor-2-brom-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_6H_3O_2Cl_2BrS = C_6H_3ClBr\cdot SO_2Cl$. Monoklin prismatisch (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2000; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 316).

5-Chlor-2-brom-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_6H_3O_2Cl_2BrS = C_6H_3ClBr\cdot SO_2Cl$ *(S. 58).* Tafeln (aus Benzol + Petroläther). Monoklin prismatisch (COLGATE, RODD, *Soc.* **97**, 1592; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 318). F: 46° (C., R.).

5-Chlor-2-brom-benzol-sulfonsäure-(1)-bromid $C_6H_3O_2ClBr_2S = C_6H_3ClBr\cdot SO_2Br$. Monoklin prismatisch (COLGATE, RODD, *Soc.* **97**, 1592; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 319). F: 83° (C., R.).

4-Chlor-3-brom-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_6H_3O_2Cl_2BrS = C_6H_3ClBr\cdot SO_2Cl$. Monoklin prismatisch (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2000; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 322).

4-Chlor-3-brom-benzol-sulfonsäure-(1)-bromid $C_6H_3O_2ClBr_2S = C_6H_3ClBr\cdot SO_2Br$. Monoklin prismatisch (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2000; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 323).

5-Chlor-3-brom-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_6H_3O_2Cl_2BrS = C_6H_3ClBr\cdot SO_2Cl$. Monoklin prismatisch (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2000; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 324).

6-Chlor-3-brom-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_6H_3O_2Cl_2BrS = C_6H_3ClBr\cdot SO_2Cl$ *(S. 58).* Tafeln (aus Benzol). Monoklin prismatisch (COLGATE, RODD, *Soc.* **97**, 1593; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 318). F: 66° (C., R.).

6-Chlor-3-brom-benzol-sulfonsäure-(1)-bromid $C_6H_3O_2ClBr_2S = C_6H_3ClBr\cdot SO_2Br$. Krystalle (aus Benzol). Monoklin prismatisch (COLGATE, RODD, *Soc.* **97**, 1594; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 319). F: 110° (C., R.).

2-Chlor-4-brom-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_6H_3O_2Cl_2BrS = C_6H_3ClBr\cdot SO_2Cl$. Rhombisch bipyramidal (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2000; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 316).

2.4-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_6H_3O_2ClBr_2S = C_6H_3Br_2\cdot SO_2Cl$ *(S. 59).* Rhombisch bipyramidal (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2000; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 316).

2.4-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1)-bromid $C_6H_3O_2Br_3S = C_6H_3Br_2\cdot SO_2Br$. Rhombisch bipyramidal (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2000; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 317).

2.5-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3Br_2S = C_6H_3Br_2\cdot SO_3H$ *(S. 59).* Einfluß auf die Geschwindigkeit der Rohrzucker-Inversion: ARMSTRONG, WORLEY, *C.* **1914** I, 1987. — $Al(C_6H_3O_3Br_2S)_3 + 18H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (RODD, *C.* **1913** II, 1741). — $Sc(C_6H_3O_3Br_2S)_3 + 14H_2O$. Monokline (?) Platten (aus Wasser) (R.). — $La(C_6H_3O_3Br_2S)_3 + 9H_2O$. Rhombisch (ARMSTRONG, R., *C.* **1912** II, 1544; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 311). 100 g Wasser lösen bei 25,1° 4,52 g wasserfreies Salz (R.). — $La(C_6H_3O_3Br_2S)_3 + 18H_2O$. Monoklin (?) (A., R.). Verliert bei 37° $9H_2O$ (A., R.). — $Ce(C_6H_3O_3Br_2S)_3 + 9H_2O$. Rhombisch (A., R.). — $Ce(C_6H_3O_3Br_2S)_3 + 18H_2O$. Monoklin (?); verliert bei 37° $9H_2O$ (A., R.). — $Pr(C_6H_3O_3Br_2S)_3 + 9H_2O$. Rhombisch (A., R.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 311). — $Pr(C_6H_3O_3Br_2S)_3 + 18H_2O$. Blaßgrün, monoklin (?); verliert bei 37° $9H_2O$ (A., R.). — $Nd(C_6H_3O_3Br_2S)_3 + 9H_2O$. Rhombisch (A., R.; R.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 312). 100 g Wasser lösen bei 25,1° 6,81 g wasserfreies Salz (R.). — $Nd(C_6H_3O_3Br_2S)_3 + 18H_2O$. Blaßrosa, monoklin (?); verliert bei 37° $9H_2O$ (A., R.). — $Sm(C_6H_3O_3Br_2S)_3 + 18H_2O$. Blaßgelbe Prismen (A., R.). — $Gd(C_6H_3O_3Br_2S)_3 + 7H_2O$. Monoklin prismatisch (A., R.; R.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 311). — $Gd(C_6H_3O_3Br_2S)_3 + 12H_2O$. Monoklin prismatisch (A., R.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 312). — $Cr(C_6H_3O_3Br_2S)_3 + 14H_2O$. Bläuliche Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (RODD, *C.* **1913** II, 1741). — $Fe(C_6H_3O_3Br_2S)_3 + 13H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Äther mit gelber Farbe (R.). — $Fe(OH)(C_6H_3O_3Br_2S)_2 + 12H_2O$. Goldgelbe Flitter (R.). — $Co(C_6H_3O_3Br_2S)_2 + 9H_2O$. Rosafarbene Nadeln (R.).

Methylester $C_7H_6O_3Br_2S = C_6H_3Br_2 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Aceton). Monoklin prismatisch (COLGATE, RODD, *Soc.* **97**, 1600; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 313). F: 63° (C., R.).

Anhydrid $C_{12}H_6O_5Br_4S_2 = (C_6H_3Br_2 \cdot SO_2)_2O$ *(S. 60)*. *B.* Beim Kochen der Säure mit Thionylchlorid, neben dem Chlorid (H. MEYER, SCHLEGL, *M.* **34**, 571). — Krystallpulver. Verkohlt beim Erhitzen.

Amid $C_6H_5O_2NBr_2S = C_6H_3Br_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ *(S. 60)*. *B.* Eine Verbindung, in der wahrscheinlich 2.5-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1)-amid vorliegt, entsteht aus Benzolsulfonsäuredibromamid bei der Einw. von konz. Schwefelsäure in der Kälte, neben einer bei 135—140° schmelzenden Substanz (KASTLE, *Am.* **45**, 222). — Krystalle (aus Alkohol). F: 194°.

2.6 - Dibrom - benzol - sulfonsäure - (1) - chlorid $C_6H_3O_2ClBr_2S = C_6H_3Br_2 \cdot SO_2Cl$. Monoklin prismatisch (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2000; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 322).

3.4-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_6H_3O_2ClBr_2S = C_6H_3Br_2 \cdot SO_2Cl$ *(S. 60)*. Monoklin prismatisch (A., C., R., *C.* **1914** I, 2000; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 323).

3.5-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_6H_3O_2ClBr_2S = C_6H_3Br_2 \cdot SO_2Cl$ *(S. 60)*. Monoklin prismatisch (A., C., R., *C.* **1914** I, 2000; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 325).

4-Chlor-3.5-dibrom-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_6H_2O_2Cl_2Br_2S = C_6H_2ClBr_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von Phosphorsäure-[2.6-dibrom-4-chlorsulfonyl-phenylester]-dichlorid (S. 56) mit 1 Mol Phosphorpentachlorid und Tetrachlorkohlenstoff im geschlossenen Rohr auf 180—200° (ANSCHÜTZ, MOLINEUS, *A.* **415**, 61). — Würfelförmige Krystalle (aus Äther). F: 94,5°. Kp: 203—208°. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr auf 200° 1.2.3.5-Tetrachlor-benzol.

3-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-amid $C_6H_6O_2NIS = C_6H_4I \cdot SO_2 \cdot NH_2$ *(S. 64)*.

S. 64, Z. 2 v. u. statt „3-Chlorsulfonyl-phenyljodidchlorid" lies „3-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid".

4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1), p-Jod-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_3IS = C_6H_4I \cdot SO_3H$ *(S. 65)*. *B.* Beim Eintragen von Jodbenzol in rauchende Schwefelsäure (10% SO_3-Gehalt) unterhalb 60° (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1815). — Einfluß auf die Geschwindigkeit der Rohrzucker-Inversion: ARMSTRONG, WORLEY, *C.* **1914** I, 1987. — $Mg(C_6H_4O_3IS)_2 + 6H_2O$. Monoklin prismatisch (MUMMERY, *C.* **1914** II, 1188; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 305). — $Fe(C_6H_4O_3IS)_2 + 6H_2O$. Monoklin prismatisch (A., RODD, *C.* **1914** II, 927; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 306). Magnetisches Verhalten: A., R. — $Co(C_6H_4O_3IS)_2 + 6H_2O$. Magnetisches Verhalten: A., R.

4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-methylester $C_7H_7O_3IS = C_6H_4I \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und Methanol bei gewöhnlicher Temperatur (WILLGERODT, KLINGER, *J. pr.* [2] **85**, 191). — Krystalle. F: 74°.

4-Jodoso-benzol-sulfonsäure-(1)-methylester $C_7H_7O_4IS = C_6H_4(IO) \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln des salzsauren Salzes (s. u.) mit Sodalösung (WILLGERODT, KLINGER, *J. pr.* [2] **85**, 192). — Gelblich. Zersetzt sich bei 176—178°. — Salzsaures Salz $C_6H_4(ICl_2) \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von p-Jod-benzolsulfonsäuremethylester (W., K., *J. pr.* [2] **85**, 191). Gelbes Krystallpulver. — Acetat $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_2I \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Eindampfen einer Lösung des Jodosobenzolsulfonsäuremethylesters in Eisessig (W., K.). Prismen. F: 174°.

4-Jodo-benzol-sulfonsäure-(1)-methylester $C_7H_7O_5IS = C_6H_4(IO_2) \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4-Jodoso-benzol-sulfonsäure-(1)-methylester mit Natriumhypochlorit und wenig Eisessig (WILLGERODT, KLINGER, *J. pr.* [2] **85**, 192). — Sehr wenig löslich in Wasser und Eisessig.

4 - Jod - benzol - sulfonsäure - (1) - chlorid, p - Jod - benzolsulfonsäurechlorid $C_6H_4O_2ClIS = C_6H_4I \cdot SO_2Cl$ *(S. 65)*. *B.* Bei Einw. von Chlor auf eine Chloroformlösung von Methyl-[4-jod-phenyl]-sulfid (ZINCKE, JÖRG, *B.* **43**, 3450) oder Äthyl-[4-jod-phenyl]-sulfid (WILLGERODT, KLINGER, *J. pr.* [2] **85**, 190) unter Zutritt von Luftfeuchtigkeit. — Eigentümlich riechende Tafeln (aus Chloroform und Äther) oder Blätter (aus Benzin). Monoklin prismatisch (MUMMERY, *Pr. Roy. Soc.* [A] **90**, 455; *C.* **1914** II, 1188; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 314). F: 81,5—82° (korr.) (OLIVIER, *R.* **33**, 246), 84° (Z., J.; M.), 83—84° (W., K.). — Gibt bei der Einw. von Alkohol 4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-äthylester; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 30°: GOUBAU, *C.* **1911** II, 18. Liefert mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid 4-Jod-diphenylsulfon (WILLGERODT, KLINGER, *J. pr.* [2] **85**, 196; OLIVIER, *R.* **35**, 111); Kinetik dieser Reaktion bei 30°: O., *R.* **33**, 248.

4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-chloramid $C_6H_5O_2NClIS = C_6H_4I \cdot SO_2 \cdot NHCl$. *B.* Das Natriumsalz bezw. Kaliumsalz entsteht beim Behandeln des Dichloramids (s. u.) mit verd. Natronlauge bezw. Kalilauge (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1817). — $NaC_6H_4O_2NClIS + H_2O$. Tafeln. Verliert beim Erhitzen Krystallwasser und explodiert bei 185° (B., CH.). Leicht

löslich in Wasser, schwerer in Natronlauge (B., CH.; DAKIN, COHEN, DAUFRESNE, KENYON, *C.* **1916** II, 1047). Wirkt stark keimtötend (D., C., D., K.). — $KC_6H_4O_2NClIS + H_2O$. Nadeln. Verliert beim Erhitzen Krystallwasser und explodiert bei 150° (B., CH.). Leicht löslich in Wasser.

4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-dichloramid $C_6H_4O_2NCl_2IS = C_6H_4I\cdot SO_2\cdot NCl_2$. *B.* Bei der Einw. von unterchloriger Säure auf 4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-amid (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1817). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 147°.

5-Chlor-2-jod-benzol-sulfonsäure-(1)-äthylester $C_8H_8O_3ClIS = C_6H_3ClI\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. Tafeln (aus Äther). Rhombisch (COLGATE, RODD, *Soc.* **97**, 1602; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 314). F: 87° (C., R.).

4-Chlor-3-jod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_6H_3O_2Cl_2IS = C_6H_3ClI\cdot SO_2Cl$. Monoklin prismatisch (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2000; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 324).

6-Chlor-3-jod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_6H_3O_2Cl_2IS = C_6H_3ClI\cdot SO_2Cl$. Krystalle (aus Benzol + Petroläther). Monoklin prismatisch (COLGATE, RODD, *Soc.* **97**, 1604; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 320). F: 88° (C., R.).

6-Chlor-3-jod-benzol-sulfonsäure-(1)-bromid $C_6H_3O_2ClBrIS = C_6H_3ClI\cdot SO_2Br$. Krystalle (aus Benzol). Monoklin prismatisch (COLGATE, RODD, *Soc.* **97**, 1604; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 320). F: 143° (C., R.).

5-Brom-2-jod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_6H_3O_2ClBrIS = C_6H_3BrI\cdot SO_2Cl$. Krystalle (aus Benzol und Petroläther). Monoklin prismatisch (COLGATE, RODD, *Soc.* **97**, 1603; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 321). F: 97° (C., R.).

6-Brom-3-jod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_6H_3O_2ClBrIS = C_6H_3BrI\cdot SO_2Cl$. Krystalle (aus Benzol + Petroläther). Monoklin prismatisch (COLGATE, RODD, *Soc.* **97**, 1604; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 320). F: 91° (C., R.).

2.3-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3I_2S = C_6H_3I_2\cdot SO_3H$. *B.* Beim Verkochen von diazotierter 4.5-Dijod-anilin-sulfonsäure-(3) mit Methanol (BOYLE, *Soc.* **99**, 332). — Krystalle. F: 147—148°. — $NaC_6H_3O_3I_2S + H_2O$. Nadeln. — $KC_6H_3O_3I_2S + H_2O$. Platten.

Methylester $C_7H_6O_3I_2S = C_6H_3I_2\cdot SO_3\cdot CH_3$. Krystalle (aus Äther). F: 101° (BOYLE, *Soc.* **99**, 332).

Äthylester $C_8H_8O_3I_2S = C_6H_3I_2\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Äther). F: 77—78° (BOYLE, *Soc.* **99**, 332).

Chlorid $C_6H_3O_2ClI_2S = C_6H_3I_2\cdot SO_2Cl$. Krystalle (aus Äther). F: 127° (BOYLE, *Soc.* **99**, 332).

2.4-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3I_2S = C_6H_3I_2\cdot SO_3H$ *(S. 65)*. — Ammoniumsalz. Wasserfreie Nadeln. 100 g Wasser lösen bei 14° 2,23 g (BOYLE, *Soc.* **97**, 216). — $NaC_6H_3O_3I_2S + 2H_2O$. 100 g Wasser lösen bei 13° 1,90 g wasserfreies Salz (B.). — $KC_6H_3O_3I_2S + H_2O$. 100 g Wasser lösen bei 11,5° 0,76 g wasserfreies Salz (B.).

Methylester $C_7H_6O_3I_2S = C_6H_3I_2\cdot SO_3\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln des Chlorids mit Natriummethylat in Methanol (BOYLE, *Soc.* **97**, 216). — Plattenähnliche Nadeln (aus Alkohol). F: 78° (B., *Soc.* **97**, 216; Priv.-Mitt.).

Äthylester $C_8H_8O_3I_2S = C_6H_3I_2\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und Natriumäthylat in Alkohol + Äther (BOYLE, *Soc.* **97**, 216). — Nadeln (aus Alkohol). F: 57°.

2.5-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3I_2S = C_6H_3I_2\cdot SO_3H$ *(S. 65)*. *B.* Durch Einw. von Kaliumjodid auf diazotierte 4-Jod-anilin-sulfonsäure-(3) (BOYLE, *Soc.* **99**, 326). — Einfluß auf die Geschwindigkeit der Rohrzucker-Inversion: ARMSTRONG, WORLEY, *C.* **1914** I, 1987. — $Nd(C_6H_3O_3I_2S)_3 + 10H_2O$. 100 g Wasser lösen bei 25,1° 1,21 g wasserfreies Salz (RODD, *C.* **1913** II, 1741).

Methylester $C_7H_6O_3I_2S = C_6H_3I_2\cdot SO_3\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 106° (BOYLE, *Soc.* **97**, 220).

Äthylester $C_8H_8O_3I_2S = C_6H_3I_2\cdot SO_3\cdot C_2H_5$ *(S. 66)*. Nadeln (aus Äther + Alkohol). F: 120,5° (BOYLE, *Soc.* **97**, 220).

3.4-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1)-methylester $C_7H_6O_3I_2S = C_6H_3I_2\cdot SO_3\cdot CH_3$. Würfel (?) (aus Methanol). F: 93° (BOYLE, *Soc.* **97**, 220).

3.4-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1)-äthylester $C_8H_8O_3I_2S = C_6H_3I_2\cdot SO_3\cdot C_2H_5$ *(S. 66)*. Nadeln (aus Alkohol). F: 82,5° (BOYLE, *Soc.* **97**, 220).

3.4-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_6H_3O_2ClI_2S = C_6H_3I_2\cdot SO_2Cl$ *(S. 66)*. Monoklin prismatisch (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2000; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 324).

3.5-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3I_2S = C_6H_3I_2 \cdot SO_3H$ *(S. 66)*. — Ammoniumsalz. Wasserfreie Nadeln. 100 g Wasser lösen bei 20° 1,62 g (BOYLE, *Soc.* **97**, 217). — $NaC_6H_3O_3I_2S + H_2O$. Nadeln. 100 g Wasser lösen bei 20° 3,56 g wasserfreies Salz. — $KC_6H_3O_3I_2S$. Platten. 100 g Wasser lösen bei 18,5° 0,75 g. — $Ba(C_6H_3O_3I_2S)_2 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln.

Methylester $C_7H_6O_3I_2S = C_6H_3I_2 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. Plattenähnliche Nadeln (aus Alkohol). F: 95° (BOYLE, *Soc.* **97**, 217).

Äthylester $C_8H_8O_3I_2S = C_6H_3I_2 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol und Äther). F: 112° (BOYLE, *Soc.* **97**, 217).

2.3.5-Trijod-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_3I_3S = C_6H_2I_3 \cdot SO_3H$ *(S. 66)*. — Ammoniumsalz. Wasserfreie Krystalle. 100 g Wasser lösen bei 18° 0,69 g (BOYLE, *Soc.* **97**, 219). — $NaC_6H_2O_3I_3S + H_2O$. 100 g Wasser lösen bei 18° 0,55 g wasserfreies Salz. — $KC_6H_2O_3I_3S + H_2O$. 100 g Wasser lösen bei 18° 0,139 g wasserfreies Salz.

Methylester $C_7H_5O_3I_3S = C_6H_2I_3 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Methanol + Äther). F: 137° (BOYLE, *Soc.* **97**, 219).

Äthylester $C_8H_7O_3I_3S = C_6H_2I_3 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$ *(S. 67)*. Krystallisiert aus Alkohol + Äther in zwei Formen, die beide bei 110° schmelzen (BOYLE, *Soc.* **97**, 219).

2.4.5-Trijod-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_3I_3S = C_6H_2I_3 \cdot SO_3H$ *(S. 67)*. — Ammoniumsalz. Wasserfreie gelbe Körner. 100 g Wasser lösen bei 11° 0,82 g (BOYLE, *Soc.* **97**, 218). — $NaC_6H_2O_3I_3S + 1^1/_2H_2O$. Cremefarbene Nadeln. 100 g Wasser lösen bei 16,5° 0,64 g wasserfreies Salz. — $KC_6H_2O_3I_3S + H_2O$. 100 g Wasser lösen bei 14° 0,31 g wasserfreies Salz.

Methylester $C_7H_5O_3I_3S = C_6H_2I_3 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 166° (BOYLE, *Soc.* **97**, 218).

Äthylester $C_8H_7O_3I_3S = C_6H_2I_3 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 155—156° (BOYLE, *Soc.* **97**, 218). Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther.

3.4.5-Trijod-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_3I_3S = C_6H_2I_3 \cdot SO_3H$ *(S. 67)*. — Ammoniumsalz. Wasserfreie Nadeln. 100 g Wasser lösen bei 15° 0,25 g (BOYLE, *Soc.* **97**, 218). — $NaC_6H_2O_3I_3S + H_2O$. Farblose Nadeln. 100 g Wasser lösen bei 15° 0,86 g wasserfreies Salz. — $KC_6H_2O_3I_3S$. Farblose Nadeln. 100 g Wasser lösen bei 16,5° 0,128 g.

Methylester $C_7H_5O_3I_3S = C_6H_2I_3 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 157° (BOYLE, *Soc.* **97**, 218).

Äthylester $C_8H_7O_3I_3S = C_6H_2I_3 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.4.5-Trijod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und Natriumäthylat (BOYLE, *Soc.* **97**, 217). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143°.

2.3.4.5-Tetrajod-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_2O_3I_4S = C_6HI_4 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Behandeln von diazotierter 2.3.6-Trijod-anilin-sulfonsäure-(4) mit Kaliumjodid (BOYLE, *Soc.* **99**, 333). — Die Alkalisalze bilden cremefarbige Nadeln und sind sehr wenig löslich in Wasser.

Chlorid $C_6HO_2ClI_4S = C_6HI_4 \cdot SO_2Cl$. Gelbliche Nadeln (aus Äther). F: 161—162° (BOYLE, *Soc.* **99**, 333).

2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1), o-Nitro-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_5NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ *(S. 67)*. *B.* Entsteht in einer Ausbeute von 27% der Theorie beim Nitrieren von Benzolsulfonsäure (Reaktionsgemisch aus 1 Mol Benzol und 2 Mol Schwefelsäuremonohydrat) mit 1 Mol 80%iger Salpetersäure bei 90—100°, neben 54% m- und 12% p-Verbindung (OBERMILLER, *J. pr.* [2] **89**, 70, 82; *Z. ang. Ch.* **27**, 38). Trennung von den isomeren Säuren durch fraktionierte Krystallisation der Salze: O., *J. pr.* [2] **89**, 78. — $KC_6H_4O_5NS$. Gelbliche Nadeln. Schmilzt bei hoher Temperatur ohne Zersetzung.

Chlorid $C_6H_4O_4NClS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$ *(S. 67)*. *B.* Beim Erwärmen von o-Nitrobenzolsulfonsäure mit Phosphorpentachlorid auf 60° (ULLMANN, GROSS, *B.* **43**, 2700) oder von o-nitro-benzolsulfonsaurem Kalium mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (CLAASZ, *A.* **380**, 312; vgl. a. OBERMILLER, *J. pr.* [2] **89**, 84). — Säulen (aus Ligroin). F: 65° (CL.), 68° (U., G.), 68—69° (O.). — Gibt bei der Reduktion mit je 1 Mol Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol 2-Nitro-benzol-sulfinsäure-(1); bei Anwendung von überschüssiger Salzsäure entsteht daneben Äthyl-[2-nitro-phenyl]-sulfon (CL., *A.* **380**, 313). Reaktion mit Natrium-malonester: CL., *B.* **45**, 749.

Amid $C_6H_6O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ *(S. 68)*. Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 193° (OBERMILLER, *J. pr.* [2] **89**, 85).

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1), m-Nitro-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_5NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ *(S. 68)*. *B.* Über die Ausbeuten beim Nitrieren von Benzolsulfonsäure unter verschiedenen Bedingungen vgl. OBERMILLER, *J. pr.* [2] **89**, 70, 81; *Z. ang. Ch.* **27**, 38. — Zur *Darst.* durch Sulfurieren von Nitrobenzol vgl. O. — Trennung von den isomeren Säuren: O., *J. pr.* [2] **89**, 78. — Ultraviolettes Absorptionsspektrum in 80%iger Schwefelsäure: BALY, RICE, *Soc.* **103**, 2087. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 35°: WIGHTMAN, JONES, *Am.* **46**, 98; zwischen 35° und 65°: W., J., *Am.* **48**, 346. — m-Nitro-benzolsulfonsaures Kalium gibt bei Reduktion mit Schwefelwasserstoff und Natriumhydrosulfid und nachfolgendem Kochen mit verd. Schwefelsäure 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) und Metanilsäure (GOLDSCHMIDT, LARSEN, *Ph. Ch.* **71**, 440). Beim Erhitzen von m-Nitro-benzolsulfonsäure mit Thionylchlorid auf 180—200° entsteht m-Dichlor-benzol (KINZLBERGER & Co., D. R. P. 280739; *C.* **1915** I, 104; *Frdl.* **12**, 108). — Verwendung der Salze in der Zeugdruckerei: CRONE & Co., D. R. P. 292171; *C.* **1916** II, 39; *Frdl.* **13**, 464. — $NH_4C_6H_4O_5NS$. Löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Methanol, unlöslich in Äther, Chloroform und Aceton (MCMASTER, WRIGHT, *Am. Soc.* **40**, 689). — $NaC_6H_4O_5NS$. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: GOLDSCHMIDT, LARSEN, *Ph. Ch.* **71**, 453. — $KC_6H_4O_5NS$. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: KRAUS, BRAY, *Am. Soc.* **35**, 1343. — $Eu(C_6H_4O_5NS)_3 + 3H_2O$. Schwach gelbliche Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser (JAMES, ROBINSON, *Am. Soc.* **35**, 759).

m-Nitro-benzolsulfonsäureester des [Naphthyl-(2)]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-äthers $C_{26}H_{17}O_6NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Schütteln von [Naphthyl-(2)]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-äther mit 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid in Natronlauge bei 40° (HINSBERG, *B.* **48**, 2094). — Nadeln (aus Methanol + Chloroform). F: 139°. Wenig löslich in Alkohol, leicht in Chloroform.

[3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)]-anhydrid $C_{12}H_8O_9N_2S_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2O$. *B.* Beim Kochen von m-Nitro-benzolsulfonsäure mit Thionylchlorid, neben geringen Mengen des Chlorids (H. MEYER, SCHLEGL, *M.* **34**, 573). — Krystalle (aus Äther). Zersetzt sich bei 130—140°. Sehr wenig löslich in Äther und Benzol. — Ist beständig gegen Wasser.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_6H_4O_4NClS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$ *(S. 69)*. *B.* Beim Erhitzen von m-nitro-benzolsulfonsaurem Kalium mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (OBERMILLER, *J. pr.* [2] **89**, 84). — Nadeln (aus Ligroin). Monoklin prismatisch (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2000; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 327). F: 61,5° bis 62° (korr.) (OLIVIER, *R.* **33**, 246), 63—64° (O.). — Entwickelt in äther. Lösung bei Bestrahlung mit Sonnenlicht oder ultraviolettem Licht Chlor (OLIVIER, *R.* **36**, 117, 124). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkoh. Schwefelsäure an einer Bleikathode Bis-[3-amino-phenyl]-disulfid (FICHTER, TAMM, *B.* **43**, 3037). Liefert mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 40° 3-Nitro-diphenylsulfon (O., *R.* **35**, 110); Kinetik dieser Reaktion bei 30°: O., *R.* **33**, 249. — Verbindung mit Aluminiumchlorid $C_6H_4O_4NClS + AlCl_3$. *B.* Bei gelindem Erhitzen von je 1 Mol m-Nitro-benzolsulfonsäurechlorid und Aluminiumchlorid (OLIVIER, *R.* **35**, 113). Blaßgelbe Krystalle. Umsetzung mit 3-Nitro-diphenylsulfon in Benzol: O.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-amid $C_6H_6O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ *(S. 70)*. Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 167—168° (OBERMILLER, *J. pr.* [2] **89**, 86). Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: KRAUS, BRAY, *Am. Soc.* **35**, 1343.

4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1), p-Nitro-benzolsulfonsäure $C_6H_5O_5NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ *(S. 71)*. *B.* Die Ausbeute beim Sulfurieren von Nitrobenzol beträgt höchstens 2% (OBERMILLER, *J. pr.* [2] **89**, 84; *Z. ang. Ch.* **27**, 38). Entsteht neben p-Nitro-benzolsulfonsäurechlorid und 4.4'-Dinitro-diphenyldisulfoxyd beim Behandeln von p-Nitro-phenylschwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 160) mit Salpetersäure (D: 1,4) in heißem Eisessig (ZINCKE, *A.* **400**, 10). Beim Nitrieren von Benzolsulfonsäure mit 80%iger Salpetersäure in konz. Schwefelsäure bei 150—160° erhält man bis zu 12% p-Nitro-benzolsulfonsäure (O.). Trennung von den isomeren Säuren: O., *J. pr.* [2] **89**, 78. — Krystalle mit ca. $2H_2O$ (Z.). — $NH_4C_6H_4O_5NS$. Blätter oder Tafeln und Prismen (O.). — $KC_6H_4O_5NS + H_2O$. Gelbstichige Prismen (O.).

Chlorid $C_6H_4O_4NClS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$ *(S. 72)*. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von p-Nitro-phenylschwefelchlorid mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (ZINCKE, *A.* **400**, 10). Durch Einw. von feuchtem Chlor auf eine Eisessig-Suspension von 4.4'-Dinitro-diphenyldisulfid (Z.). — Farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 80,5° (Z.), 80° (OBERMILLER, *J. pr.* [2] **89**, 85).

Amid $C_6H_6O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ *(S. 72)*. Farblose Prismen (aus 50%igem Alkohol). F: 179—180° (OBERMILLER, *J. pr.* [2] **89**, 86).

4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_5NClS = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_3H$ *(S. 72)*. Liefert mit Thionylchlorid bei 160—180° im geschlossenen Rohr 1.2.4-Trichlor-benzol (H. MEYER, *M.* **36**, 724).

[6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)]-anhydrid $C_{12}H_6O_9N_2Cl_2S_2 = (O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2)_2O$. *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit Thionylchlorid (H. MEYER, SCHLEGL, *M.* **34**, 577). — Fast farblose Krystalle (aus Äther). F: 120° bis 125° (Zers.).

6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_6H_3O_4NCl_2S = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2Cl$ *(S. 73)*. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz der 5-Nitro-2-acetamino-benzol-sulfonsäure-(1) (CLAASZ, *A.* **380**, 316). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfinsäure-(1).

4-Brom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_5NBrS = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot SO_3H$ *(S. 74)*. $Tb(C_6H_3O_5NBrS)_3 + 10H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (GRANT, JAMES, *Am. Soc.* **37**, 2652).

6-Brom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (?) $C_6H_4O_5NBrS = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot SO_3H$. Präparat von AUGUSTIN, POST *(S. 75)*. Salze: KATZ, JAMES, *Am. Soc.* **35**, 872. — $Y(C_6H_3O_5NBrS)_3 + 10H_2O$. Tafeln. 100 g der bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 5,739 g wasserfreies Salz. — $La(C_6H_3O_5NBrS)_3 + 8H_2O$. Nadelförmige Krystalle. 100 g der bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 4,771 g wasserfreies Salz. — $Ce(C_6H_3O_5NBrS)_3 + 8H_2O$. Nadelförmige Krystalle. 100 g der bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 5,559 g wasserfreies Salz. — $Pr(C_6H_3O_5NBrS)_3 + 8H_2O$. Nadelförmige Krystalle. 100 g der bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 5,730 g wasserfreies Salz. — $Nd(C_6H_3O_5NBrS)_3 + 8H_2O$. Nadelförmige Krystalle. 100 g der bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 6,762 g wasserfreies Salz. — $Sm(C_6H_3O_5NBrS)_3 + 10H_2O$. Tafeln. 100 g der bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 7,272 g wasserfreies Salz. — $Eu(C_6H_3O_5NBrS)_3 + 10H_2O$. Tafeln. 100 g der bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 6,310 g wasserfreies Salz. — $Gd(C_6H_3O_5NBrS)_3 + 10H_2O$. Tafeln. 100 g der bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 5,938 g wasserfreies Salz. — $Er(C_6H_3O_5NBrS)_3 + 12H_2O$. Tafeln und Nadeln. 100 g der bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 6,056 g wasserfreies Salz. — $Tu(C_6H_3O_5NBrS)_3 + 12H_2O$. Tafeln und Nadeln. 100 g der bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 6,379 g wasserfreies Salz. — $Yb(C_6H_3O_5NBrS)_3 + 12H_2O$. Tafeln und Nadeln. 100 g der bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 7,294 g wasserfreies Salz.

6-Jod-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_4O_5NIS = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot SO_3H$. *B.* Aus diazotierter 5-Nitro-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) und Kaliumjodid (BOYLE, *Soc.* **99**, 330). — $KC_6H_3O_5NIS$. Hellgelbe Nadeln.

5.6-Dijod-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_5NI_2S = O_2N \cdot C_6H_2I_2 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Behandeln von diazotierter 6-Jod-4-nitro-anilin-sulfonsäure-(2) mit Kaliumjodid (BOYLE, *Soc.* **99**, 331). — Gelbliche Nadeln, die beim Erhitzen farblos werden und sich an feuchter Luft wieder gelblich färben. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 4.5-Dijod-anilin-sulfonsäure-(3).

Derivate der Benzolthiosulfonsäure.

Äthylxanthogensäure-benzolsulfonsäure-anhydrid $C_9H_{10}O_3S_3 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonsäurechlorid und äthylxanthogensaurem Kalium in Schwefelkohlenstoff bei 40° (RICHTER, *B.* **49**, 1029). — Gelbe, fast geruchlose Flüssigkeit.

2-Nitro-benzol-thiosulfonsäure-(1)-S-[2-nitro-phenyl]-ester $C_{12}H_8O_6N_2S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Diese Formel kommt dem im Ergw. Bd. VI, S. 157 abgehandelten 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfoxyd zu (vgl. Ergw. Bd. VI, S. 148 Anm.).

4-Chlor-2-nitro-benzol-thiosulfonsäure-(1)-[4-chlor-2-nitro-phenyl]-ester $C_{12}H_6O_6N_2Cl_2S_2 = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. Diese Formel kommt dem im Ergw. Bd. VI, S. 162 abgehandelten 4.4'-Dichlor-2.2'-dinitro-diphenyldisulfoxyd zu (vgl. Ergw. Bd. VI, S. 148 Anm.).

2. Sulfonsäuren $C_7H_8O_3S$.

1. ***Toluol-sulfonsäure-(2), o-Toluolsulfonsäure*** $C_7H_8O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ *(S. 83)*. Trennung von p-Toluolsulfonsäure mit Hilfe des Bariumsalzes: HOLLEMAN, CALAND, *B.* **44**, 2505. — Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Natriumsalzes in Wasser: SCHEIBER, KNOTHE, *B.* **45**, 2258. — Über die teilweise Umlagerung der o-Toluolsulfonsäure in p-Toluolsulfonsäure durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf Temperaturen zwischen 35° und 100° vgl. H., C., *B.* **44**, 2520. Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Thionylchlorid auf 250—260° und Kochen des Reaktionsproduktes mit Natronlauge entsteht 2-Chlor-benzoesäure (Höchster

Farbw., D. R. P. 282133; *C.* **1915** I, 464; *Frdl.* **12**, 171; vgl. a. H. MEYER, *M.* **36**, 730). — $UO_2(C_7H_7O_3S)_2 + 2H_2O$. Hellgelbe Blätter (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **103**, 67). Wird bei 280° braun, verkohlt oberhalb 300°. Leicht löslich in kaltem Wasser und heißem Glycerin, löslich in Alkohol, schwer löslich in Aceton, sehr wenig in heißem Chloroform, Ligroin, Äther und Benzol.

o-Toluolsulfonsäure-[2-nitro-phenylester] $C_{13}H_{11}O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Man erwärmt o-Nitro-phenol mit o-Toluolsulfochlorid und Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (BAUDISCH, PISTOR, SILBERBLATT, *B.* **49**, 193). — Blättchen (aus Alkohol). F: 131—134°.

o-Toluolsulfonsäure-chlorid, o-Toluolsulfochlorid $C_7H_7O_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$ *(S. 86)*. Erstarrungspunkt: 10,0° (HOLLEMAN, CALAND, *B.* **44**, 2505). Thermische Analyse der binären Gemische mit p-Toluolsulfonsäurechlorid und der ternären Gemische mit m- und p-Toluolsulfonsäurechlorid: H., C. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Äther: SCHEIBER, KNOTHE, *B.* **45**, 2258. — Gibt beim Erhitzen mit Thionylchlorid auf 230—250° und Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser 2-Chlor-benzoesäure (H. MEYER, *M.* **36**, 730; vgl. a. Höchster Farbw., D. R. P. 282133; *C.* **1915** I, 464; *Frdl.* **12**, 171). Geschwindigkeit der Reaktion mit Alkohol bei 30°: GOUBAU, *C.* **1911** II, 18.

o-Toluolsulfonsäureamid, o-Toluolsulfamid $C_7H_9O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ *(S. 86)*. Zur *Darst.* vgl. HEMPEL, COHN in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. Bd. II [Berlin-Wien 1928], S. 251. — F: 156,3° (MC KIE, *Soc.* **113**, 802). 1 l der gesättigten wäßrigen Lösung enthält bei 25° 1,62 g (HOLLEMAN, CALAND, *B.* **44**, 2514). Thermische Analyse des binären Systems mit p-Toluolsulfonsäureamid: MC K. — Gibt mit der äquimolekularen Menge Antipyrin eine additionelle Verbindung (s. bei Antipyrin, Syst. No. 3561) (VOSWINKEL, D. R. P. 229814; *C.* **1911** I, 360; *Frdl.* **10**, 1143).

4-Chlor-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_7O_3ClS = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_3H$ *(S. 88)*. Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Thionylchlorid auf 230° und Kochen des Reaktionsproduktes mit Alkalilauge entsteht 2.4-Dichlor-benzoesäure (Höchster Farbw., D. R. P. 282133; *C.* **1915** I, 464; *Frdl.* **12**, 171).

4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_7O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$ *(S. 90)*. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser zwischen 0° und 65°: WIGHTMAN, JONES, *Am.* **46**, 99; **48**, 347.

2. ***Toluol-sulfonsäure-(3), m-Toluolsulfonsäure*** $C_7H_8O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ *(S. 94)*. *B.* m-Toluolsulfonsäure bezw. ihr Chlorid entsteht in geringer Menge neben den Isomeren durch Einw. von Chlorsulfonsäure auf Toluol bei 35° (HOLLEMAN, CALAND, *B.* **44**, 2516). Durch Oxydation von Thio-m-kresol mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung auf dem Wasserbad (H., C., *B.* **44**, 2505). — Wird beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 100° nicht verändert (H., C., *B.* **44**, 2519).

m-Toluolsulfonsäurechlorid, m-Toluolsulfochlorid $C_7H_7O_2ClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$ *(S. 94)*. Erstarrungspunkt: 11,7° (HOLLEMAN, CALAND, *B.* **44**, 2506). Thermische Analyse des ternären Systems mit o- und p-Toluolsulfochlorid: H., C., *B.* **44**, 2507. — Beim Behandeln mit Chlor und Phosphorpentachlorid bei 120—140° entsteht 1¹-Chlor-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid (BASF, D. R. P. 234913; *C.* **1911** II, 64; *Frdl.* **10**, 117). Geschwindigkeit der Reaktion mit Alkohol bei 30°: GOUBAU, *C.* **1911** II, 18.

m-Toluolsulfonsäureamid, m-Toluolsulfamid $C_7H_9O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ *(S. 94)*. 1 l der gesättigten wäßrigen Lösung enthält bei 25° 7,81 g (HOLLEMAN, CALAND, *B.* **44**, 2514).

6-Chlor-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid $C_7H_6O_2Cl_2S = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2Cl$ *(S. 95)*. Gibt beim Behandeln mit Chlor und Phosphorpentachlorid bei 120—140° 6.1¹-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid (BASF, D. R. P. 234913; *C.* **1911** II, 64; *Frdl.* **10**, 117).

1¹-Chlor-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid $C_7H_6O_2Cl_2S = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Man leitet Chlor in ein Gemisch aus m-Toluolsulfochlorid und Phosphorpentachlorid bei 120° bis 140° ein (BASF, D. R. P. 234913; *C.* **1911** II, 64; *Frdl.* **10**, 117). — Krystalle. F: 65°. Kp_{21}: ca. 190°.

6.1¹-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid $C_7H_5O_2Cl_3S = CH_2Cl \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* Man leitet Chlor in ein Gemisch aus 6-Chlor-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid und Phosphorpentachlorid bei 120—140° ein (BASF, D. R. P. 234913; *C.* **1911** II, 64; *Frdl.* **10**, 117). — Krystalle. Kp_{14}: 182—186°.

1¹.1¹-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_6O_3Cl_2S = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 1¹.1¹-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid beim Erwärmen mit verd. Alkohol (BASF, D. R. P. 239311; *C.* **1911** II, 1394; *Frdl.* **10**, 118). — Natriumsalz. Krystalle. Löslich in Wasser.

1¹.1¹-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid $C_7H_5O_2Cl_3S = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus Benzaldehyd-sulfonsäure-(3) durch Einw. von Phosphorpentachlorid (BASF, D. R. P. 239311; *C.* **1911** II, 1394; *Frdl.* **10**, 118). — Krystallpulver. Unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Alkohol 1¹.1¹-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(3).

5-Nitro-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_7O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 3-Nitrotoluol beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (25% SO_3-Gehalt) (VAN DORSSEN, *R.* **29**, 379). — Das Bariumsalz gibt bei Oxydation mit Kaliumpermanganat 5-Nitro-3-sulfobenzoesäure. — $KC_7H_6O_5NS$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: v. D. — $Ba(C_7H_6O_5NS)_2 + 2H_2O$. Blättchen (aus Wasser).

3. ***Toluol-sulfonsäure-(4), p-Toluolsulfonsäure*** $C_7H_8O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ *(S. 97). B.* p-Toluolsulfonsäure entsteht neben p.p-Ditolyldisulfoxyd aus p-Toluolsulfinsäure in Gegenwart eines primären aromatischen Amins in Äther bei ca. 20° (HEIDUSCHKA, *J. pr.* [2] **81**, 321). Reinigung der p-Toluolsulfonsäure über das Bariumsalz: HOLLEMAN, CALAND, *B.* **44**, 2505. — Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: DAWSON, CRANN, *Soc.* **109**, 1265; in Wasser zwischen 0° und 35°: WIGHTMAN, JONES, *Am.* **46**, 97; zwischen 35° und 65°: W., J., *Am.* **48**, 346. Elektrische Leitfähigkeit von 1 bezw. 4 Mol Krystallwasser enthaltender p-Toluolsulfonsäure in absol. Schwefelsäure bei 25°: BERGIUS, *Ph. Ch.* **72**, 350. Einfluß der p-Toluolsulfonsäure und ihrer Salze auf die Geschwindigkeit der Rohrzucker-Inversion: ARMSTRONG, WORLEY, *C.* **1914** I, 1987, 1989; auf die Wirksamkeit von Invertin aus Hefe: BERTRAND, ROSENBLATT, ROSENBLATT, *Bl.* [4] **11**, 183. — p-Toluolsulfonsäure wird durch Kaliumpermanganat in siedender wäßriger Lösung zu Benzoesäure-p-sulfonsäure oxydiert (MAARSE, *R.* **33**, 209). Bei Einw. von Chlor auf p-toluolsulfonsaures Natrium bei 120—140° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 312959; *C.* **1919** IV, 373; *Frdl.* **13**, 220) oder beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von p-toluolsulfonsaurem Natrium in siedendem Tetrachlorkohlenstoff (ROHNER & Co., D. R. P. 293319; *C.* **1916** II, 359; *Frdl.* **13**, 220) entsteht das Natriumsalz der 1¹-Chlor-toluol-sulfonsäure-(4). Beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Lösung von p-toluolsulfonsaurem Natrium bei 20° oder bei Einw. von Kaliumchlorat auf p-Toluolsulfonsäure in salzsaurer Natriumchlorid-Lösung erhält man 2-Chlor-toluolsulfonsäure-(4) (Höchster Farbw., D. R. P. 286712; *C.* **1915** II, 731; *Frdl.* **12**, 105). Beim Kochen mit reinem Thionylchlorid erhält man p-Toluolsulfonsäureanhydrid und p-Toluolsulfonsäurechlorid; bei Verwendung von nicht ganz reinem Thionylchlorid erhält man lediglich das Chlorid (H. MEYER, SCHLEGL, *M.* **34**, 573). Beim Erhitzen von p-toluolsulfonsaurem Natrium mit Thionylchlorid auf 250—260° und nachfolgenden Kochen des Reaktionsproduktes mit Natronlauge entsteht 4-Chlor-benzoesäure (Höchster Farbw., D. R. P. 282133; *C.* **1915** I, 464; *Frdl.* **12**, 171). Über die teilweise Umlagerung der p-Toluolsulfonsäure in o-Toluolsulfonsäure durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf Temperaturen zwischen 35° und 100° vgl. HOLLEMAN, CALAND, *B.* **44**, 2519. — Natriumsalz. Lösungsvermögen wäßr. Lösungen von p-toluolsulfonsaurem Natrium für verschiedene organische Verbindungen: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 148. — $Fe(C_7H_7O_3S)_2 + 6H_2O$. Grünliche Tafeln. Monoklin prismatisch (ARMSTRONG, RODD, *C.* **1914** II, 927; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 420). Magnetisches Verhalten: A., R. — $Co(C_7H_7O_3S)_2 + 6H_2O$. Monoklin prismatisch (A., R.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 421). Magnetisches Verhalten: A., R. — $Ni(C_7H_7O_3S)_2 + 6H_2O$. Monoklin prismatisch (A., R.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 420). Magnetisches Verhalten: A., R. — p-Toluolsulfonsaures Benzamidin $C_7H_8O_3S + C_7H_8N_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von p-toluolsulfonsaurem Silber und salzsaurem Benzamidin in Wasser (ROUILLER, *Am.* **47**, 487). Beim Erhitzen von 1 Mol Benzoesäure mit 2 Mol p-Toluolsulfamid auf 220° (R., *Am.* **47**, 488). Krystallpulver. F: 193°.

p-Toluolsulfonsäureäthylester $C_9H_{12}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$ *(S. 99).* Liefert beim Behandeln mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung Diäthyläther und p-toluolsulfonsaures Natrium; analog erhält man mit Natriumphenolat und Kaliumbenzylat Phenetol bezw. Äthylbenzyläther (FERNS, LAPWORTH, *Soc.* **101**, 277). Gibt mit Anilin die p-toluolsulfonsauren Salze des Äthylanilins und Diäthylanilins (F., L., *Soc.* **101**, 281). Mit Phenylmagnesiumbromid erhält man Benzol, Äthylbenzol und Diphenyl (F., L., *Soc.* **101**, 283). Bei Einw. von Pyridin entsteht Äthylpyridinium-p-toluolsulfonat (F., L., *Soc.* **101**, 281).

p-Toluolsulfonsäure-l-menthylester $C_{17}H_{26}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäurechlorid und l-Menthol in Pyridin (HILDITCH, *Soc.* **99**, 238). — Nadeln. F: 97° (H.). $[\alpha]_D^{20}$: —66,8° (in Chloroform; c = 5) (H., *Soc.* **99**, 233). Schwer löslich in kaltem Alkohol (H.). — Beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung, Anilin oder p-Toluidin entsteht unter Abspaltung von p-Toluolsulfonsäure Menthen (FERNS, LAPWORTH, *Soc.* **101**, 278, 281).

p-Toluolsulfonsäure-d-bornylester $C_{17}H_{24}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und der Natriumverbindung des d-Borneols (FERNS, LAPWORTH, *Soc.*

101, 276). Aus p-Toluolsulfochlorid, d-Borneol und Pyridin (F., L., *Soc.* 101, 277). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 67°; zersetzt sich bei 132°. $[\alpha]_D^{20}$: +15,5° (in Alkohol; c = 2,2). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung oder beim Erhitzen mit überschüssigem Diäthylanilin auf 145° bis 155° unter Abspaltung von p-Toluolsulfonsäure Camphen (F., L., *Soc.* 101, 278, 281). Einw. organischer Magnesiumverbindungen: F., L., *Soc.* 101, 285.

p-Toluolsulfonsäurephenylester $C_{13}H_{12}O_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_5$ *(S. 99)*. Gibt beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung p-toluolsulfonsaures Natrium und Phenetol (FERNS, LAPWORTH, *Soc.* 101, 279).

p-Toluolsulfonsäure-[2-nitroso-phenylester] $C_{13}H_{11}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_4\cdot NO$. *B.* Entsteht in zwei Formen, wenn man p-Toluolsulfonsäure-[2-hydroxylamino-phenylester] mit Ag_2O in Essigester bei Gegenwart von Natriumsulfat oxydiert (BAUDISCH, KARZEW, *B.* 45, 1170). — Grüne Krystalle (aus Essigester); F: ca. 45°; geht leicht in die farblose Form über (B., K., *B.* 45, 1167). Farblose Nadeln (aus Alkohol); F: 87,5—88,5°; sehr leicht löslich in Äther und Essigester.

p-Toluolsulfonsäure-[4-nitroso-phenylester] $C_{13}H_{11}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_4\cdot NO$. *B.* Man oxydiert p-Toluolsulfonsäure-[4-hydroxylamino-phenylester] mit Ag_2O in Essigester bei Gegenwart von Natriumsulfat (BAUDISCH, KARZEW, *B.* 50, 329). — Nadeln (aus Essigester). F: 143°.

p-Toluolsulfonsäure-[4-nitro-phenylester] $C_{13}H_{11}O_5NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 100)*. Wird durch Ammoniak und Schwefelwasserstoff in alkoh. Lösung bei 0° zu p-Toluolsulfonsäure-[4-hydroxylamino-phenylester] reduziert (BAUDISCH, KARZEW, *B.* 50, 328).

p-Toluolsulfonsäure-[4-chlor-2-nitro-phenylester] $C_{13}H_{10}O_5NClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$. F: 74° (MISSLIN, BAU, *Helv.* 2, 298 Anm.). — Gibt bei Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure p-Toluolsulfonsäure-[4-chlor-2-amino-phenylester].

p-Toluolsulfonsäure-[4-chlor-2.6-dinitro-phenylester] $C_{13}H_9O_7N_2ClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_2Cl(NO_2)_2$ *(S. 100)*. *B.* Aus 4-Chlor-2.6-dinitro-phenol und p-Toluolsulfonsäurechlorid in Sodalösung auf dem Wasserbad (ULLMANN, SANÉ, *B.* 44, 3732). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 127° (korr.). Sehr leicht löslich in siedendem Aceton, leicht in Benzol und Alkohol, schwer in Äther, kaum in Ligroin. — Gibt mit Ammoniak in siedendem Xylol 4-Chlor-2.6-dinitro-anilin; reagiert analog mit Anilin in siedendem Alkohol.

p-Toluolsulfonsäure-[4.6-dinitro-2-methyl-phenylester] $C_{14}H_{12}O_7N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dinitro-o-kresol und p-Toluolsulfonsäurechlorid in Sodalösung (ULLMANN, SANÉ, *B.* 44, 3736). Neben 2-Chlor-3.5-dinitro-toluol beim Erwärmen von p-Toluolsulfonsäurechlorid mit 4.6-Dinitro-o-kresol und Diäthylanilin auf 85° (U., S.). — Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F: 167° (korr.). Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther.

p-Toluolsulfonsäure-[2.6-dinitro-4-methyl-phenylester] $C_{14}H_{12}O_7N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_3$ *(S. 101)*. *B.* Aus 2.6-Dinitro-p-kresol, p-Toluolsulfonsäurechlorid und Diäthylanilin bei 85° (BORSCHE, FIEDLER, *B.* 46, 2122).

p-Toluolsulfonsäure-α-naphthylester $C_{17}H_{14}O_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_{10}H_7$. *B.* Man kocht Natrium-α-naphtholat mit p-Toluolsulfonsäurechlorid und Alkohol (AGFA, D. R. P. 240038; *C.* **1911** II, 1565; *Frdl.* 10, 178). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83—84°. Leicht löslich in Äther, Eisessig und Benzol, schwer in Benzin und Petroläther, unlöslich in Wasser. — Beim Einleiten von 1 Mol Chlor in die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart eines Halogenüberträgers entsteht der (nicht näher beschriebene) p-Toluolsulfonsäureester des 4-Chlor-naphthols-(1).

3.5-Dinitro-2-p-toluolsulfonyloxy-diphenyl $C_{19}H_{14}O_7N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot C_6H_5$. *B.* Neben 2-Chlor-3.5-dinitro-diphenyl beim Erwärmen von 3.5-Dinitro-2-oxy-diphenyl mit p-Toluolsulfochlorid und Dimethylanilin auf dem Wasserbad (BORSCHE, SCHOLTEN, *B.* 50, 602). — Gelbliche Nadeln (aus Aceton und Alkohol). F: 147—148°.

p-Toluolsulfonsäure-[4.6-dinitro-2-methoxy-phenylester], 3.5-Dinitro-guajacol-p-toluolsulfonat $C_{14}H_{12}O_8N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-guajacol und p-Toluolsulfochlorid in Sodalösung (BORSCHE, *B.* 50, 1347 Anm.). — Prismen (aus Alkohol). F: 137—138°.

3.5.3′.5′-Tetranitro-4.4′-di-p-toluolsulfonyloxy-diphenyl $C_{26}H_{18}O_{14}N_4S_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2-]_2$. *B.* Aus 3.5.3′.5′-Tetranitro-4.4′-dioxy-diphenyl, p-Toluolsulfochlorid und Dimethylanilin auf dem Wasserbad (BORSCHE, SCHOLTEN, *B.* 50, 608). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Gelbe Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 267° (Zers.). Unlöslich in Alkohol, kaum löslich in Eisessig und Aceton.

2 - Nitro - 3 - p - toluolsulfonyloxy - benzaldehyd $C_{14}H_{11}O_6NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$. Krystalle (aus Benzol). F: 112° (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* **47**, 3046). — Beim Behandeln mit Aceton und Alkali entsteht 7.7'-Di-p-toluolsulfonyloxy-indigo (FR., SCH., *B.* **47**, 3050).

4 - Nitro - 3 - p - toluolsulfonyloxy - benzaldehyd $C_{14}H_{11}O_6NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Aus 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd und p-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Soda oder Pyridin (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* **47**, 3045). — Fast farblose Würfel (aus Benzol). F: 102°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt mit Permanganat in warmer essigsaurer Lösung 4-Nitro-3-p-toluolsulfonyloxy-benzoesäure.

6 - Nitro - 3 - p - toluolsulfonyloxy - benzaldehyd $C_{14}H_{11}O_6NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Man erwärmt 6-Nitro-3-oxy-benzaldehyd mit p-Toluolsulfochlorid bei Gegenwart von Sodalösung oder Pyridin (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* **47**, 3044). — Fast farblose Prismen (aus Benzol). F: 94°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Gibt mit Aceton und Alkali 5.5'-Di-p-toluolsulfonyloxy-indigo (FR., SCH., *B.* **47**, 3048).

6-Chlor-2-nitro-3-p-toluolsulfonyloxy-benzaldehyd $C_{14}H_{10}O_6NClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Aus 6-Chlor-2-nitro-3-oxy-benzaldehyd und p-Toluolsulfochlorid in Pyridin (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* **47**, 3047). — Tafeln (aus Benzol), Prismen (aus Eisessig). F: 155°.

4.6 - Dichlor - 2 - nitro - 3 - p - toluolsulfonyloxy - benzaldehyd $C_{14}H_9O_6NCl_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6HCl_2(NO_2)\cdot CHO$. Würfel (aus Benzol). F: 172° (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* **47**, 3048).

4 - Nitro - 3 - p - toluolsulfonyloxy - benzoesäure $C_{14}H_{11}O_7NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Man oxydiert 4-Nitro-3-p-toluolsulfonyloxy-benzaldehyd mit Permanganat in warmer essigsaurer Lösung (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* **47**, 3045). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160—161°. — Natriumsalz. Nadeln. Schwer löslich.

3 - Nitro - 4 - p - toluolsulfonyloxy - benzonitril, p - Toluolsulfonsäure - [2 - nitro - 4-cyan-phenylester] $C_{14}H_{10}O_5N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von 3-Nitro-4-oxy-benzonitril mit p-Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin auf dem Wasserbad (BORSCHE, *B.* **50**, 1344). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 139—141°.

5 - Nitro - 6 - p - toluolsulfonyloxy - 3 - methyl - benzonitril, p-Toluolsulfonsäure-[6-nitro-4-methyl-2-cyan-phenylester] $C_{15}H_{12}O_5N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus 5-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzonitril, p-Toluolsulfonsäurechlorid und Diäthylanilin auf dem Wasserbad (BORSCHE, *B.* **50**, 1345). — Krystalle (aus Alkohol). F: 137—138°.

5 - Nitro - 4 - p - toluolsulfonyloxy - 3 - methoxy-benzonitril, p-Toluolsulfonsäure-[6-nitro-2-methoxy-4-cyan-phenylester] $C_{15}H_{12}O_6N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus 5-Nitro-vanillinsäurenitril, p-Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin auf dem Wasserbad (BORSCHE, *B.* **50**, 1346). — Krystalle (aus Alkohol). F: 104°.

p-Toluolsulfonsäureanhydrid $C_{14}H_{14}O_5S_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2)_2O$. *B.* Entsteht neben p-Toluolsulfochlorid durch Kochen von p-Toluolsulfonsäure mit reinem Thionylchlorid (H. MEYER, SCHLEGL, *M.* **34**, 573). — Krystalle (aus Äther). F: 122—125°.

p - Toluolsulfonsäurechlorid, p - Toluolsulfochlorid $C_7H_7O_2ClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$ (*S. 103*). *B.* Beim Sättigen einer Lösung von Thio-p-kresol in Eisessig mit Chlor (ZINCKE, FROHNEBERG, *B.* **43**, 840). — Zur Reinigung von rohem p-Toluolsulfochlorid läßt man seine Lösung in 1 Tl. Aceton in Eiswasser eintropfen (KNOOP, LANDMANN, *H.* **89**, 159 Anm. 2). — Krystallographisches: ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2000. F: 69° (Z., FR.); Erstarrungspunkt: 66,7° (HOLLEMAN, CALAND, *B.* **44**, 2505). Thermische Analyse des binären Systems mit o-Toluolsulfochlorid und des ternären Systems mit o- und m-Toluolsulfochlorid: H., C. — Die Lösung von p-Toluolsulfochlorid in Äther entwickelt im ultravioletten Licht Chlor (OLIVIER, *R.* **36**, 124). p-Toluolsulfochlorid wird durch rauchende Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphoniumjodid bei 50—55° zu Thio-p-kresol reduziert (E. FISCHER, *B.* **48**, 100). Gibt beim Behandeln mit Chlor bei 70—80° oder in Gegenwart von Phosphorpentachlorid bei 120—140° 1[1]-Chlor-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid (BASF, D. R. P. 234913; *C.* **1911** II, 64; *Frdl.* **10**, 117). Beim Erhitzen mit Thionylchlorid auf 230—250° und Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser entsteht 4-Chlor-benzoesäure (H. MEYER, *M.* **36**, 730). Kinetik der Reaktion mit Benzol und $AlCl_3$ bei 30°: O., *R.* **33**, 249; vgl. a. O., *R.* **35**, 119. Geschwindigkeit der Reaktion mit Alkohol bei 30°: GOUBAU, *C.* **1911** II, 18. Bei der Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf Kaliumbenzylat in Benzol entsteht Dibenzyläther (FERNS, LAPWORTH, *Soc.* **101**, 279). p-Toluolsulfochlorid liefert bei Einw. auf die Natriumverbindung

des Benz-anti-aldoxims in Sodalösung O-p-Toluolsulfonyl-benz-anti-aldoxim; bei entsprechender Behandlung mit der Natriumverbindung des Benz-syn-aldoxims erhält man Benzonitril (FORSTER, JUDD, *Soc.* **97**, 263); bei Einw. auf 4-Azido-benz-anti-aldoxim und 4-Azido-benz-syn-aldoxim in Pyridin erhält man 4-Azido-benzonitril (F., J., *Soc.* **97**, 259).

p-Toluolsulfonsäurebromid, p-Toluolsulfobromid $C_7H_7O_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Br$ *(S. 104).* Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (ZINCKE, FROHNEBERG, *B.* **43**, 840). — Gibt bei der Reduktion Thio-p-kresol.

p-Toluolsulfonsäureamid, p-Toluolsulfamid $C_7H_9O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ *(S. 104).* Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser), F: 105°; schmilzt wasserfrei bei 137,5° (MC KIE, *Soc.* **113**, 800, 802). Thermische Analyse des Systems mit o-Toluolsulfamid (Eutektikum bei 61,2 Gew.-% p-Toluolsulfamid und 110,4°): McK. 1 l der gesättigten wäßrigen Lösung enthält bei 25° 3,16 g (HOLLEMAN, CALAND, *B.* **44**, 2514). — Wird durch rauchende Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Gegenwart von Phosphoniumjodid bei 75—100° zu Thio-p-kresol reduziert; bei Abwesenheit von Phosphoniumjodid entsteht p.p-Ditolyldisulfid (E. FISCHER, *B.* **48**, 96). Gibt bei längerem Erhitzen mit 0,5 Mol Benzoesäure auf 220° p-toluolsulfonsaures Benzamidin (S. 24) (ROUILLER, *Am.* **47**, 488). Liefert mit der äquimolekularen Menge Antipyrin eine additionelle Verbindung (s. bei Antipyrin, Syst. No. 3561) (VOSWINKEL, D. R. P. 229814; *C.* **1911** I, 360; *Frdl.* **10**, 1143). — $CuC_7H_8O_2NS + 2NH_3$. *B.* Aus „Cuproimid" (aus Tetramminkupfernitrat und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak) und p-Toluolsulfamid in flüssigem Ammoniak, neben der folgenden Verbindung (FRANKLIN, *Am. Soc.* **37**, 2286). Farblose Krystalle. — $Cu(C_7H_8O_2NS)_2$. Blaue Nadeln (FR.). — $TlC_7H_8O_2NS$. *B.* Aus „Thalliumnitrid" (aus Thalliumnitrat und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak) und p-Toluolsulfamid in flüssigem Ammoniak (FR., *Am. Soc.* **37**, 2285). Krystalle. Schmilzt unterhalb 140°. Sehr leicht löslich in flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur; krystallisiert aus dieser Lösung in ammoniakhaltigen Krystallen, die nach dem Trocknen bei 20° 1 Mol NH_3 enthalten und bei 118° ammoniakfrei werden.

p-Toluolsulfonyl-trimethylammonium-hydroxyd $C_{10}H_{17}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus p-Toluolsulfochlorid und wäßr. Trimethylamin-Lösung (VORLÄNDER, NOLTE, *B.* **46**, 3228). — $(C_{10}H_{16}O_2NS)_2Cr_2O_7$. Orangerote Tafeln. Zersetzt sich bei ca. 195°. — $2C_{10}H_{16}O_2NS \cdot Cl + PtCl_4$. Blättchen und Spieße (aus Wasser).

p-Toluolsulfonsäure-[β-azido-äthylamid] $C_9H_{12}O_2N_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N_3$. *B.* Aus β-Azido-äthylamin und p-Toluolsulfochlorid in Pyridin unter Kühlung (FORSTER, NEWMAN, *Soc.* **99**, 1280). — Nadeln (aus Petroläther). F: 64°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther.

p-Toluolsulfonsäure-[d-sek.-butylamid] $C_{11}H_{17}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und d-sek.-Butylamin in Natronlauge (POPE, GIBSON, *Soc.* **101**, 1707). — Prismen (aus Petroläther). F: 60—61°. $[\alpha]_D^{20}$: +0,81° (in Alkohol; c = 3). Zeigt keine Rotationsdispersion in Alkohol. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

p-Toluolsulfonsäure-[dl-sek.-butylamid] $C_{11}H_{17}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und dl-sek.-Butylamin in Natronlauge (POPE, GIBSON, *Soc.* **101**, 1703). — Prismen (aus Petroläther + Äther). F: 54—55°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther.

p-Toluolsulfonsäure-isobutylamid $C_{11}H_{17}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 105).* Prismen (aus Petroläther). F: 74—75° (POPE, READ, *Soc.* **101**, 521).

p-Toluolsulfonsäure-propylisobutylamid $C_{14}H_{23}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 105).* *B.* Man erhitzt p-Toluolsulfonsäure-isobutylamid mit Propylbromid und alkoh. Kalilauge auf 120—125° (POPE, READ, *Soc.* **101**, 521). — Krystalle (aus Alkohol). F: 54,5°.

p-Toluolsulfonsäure-palmitylamid $C_{23}H_{39}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfamid und Palmitinsäurechlorid in Tetrachlorkohlenstoff auf dem Wasserbad (BÜCKEL, D. R. P. 281363; *C.* **1915** I, 230; *Frdl.* **12**, 89). — Krystalle (aus Alkohol). F: 100—102°.

p-Toluolsulfaminoessigsäure, p-Toluolsulfonylglycin $C_9H_{11}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 106).* *B.* Aus Glykokoll und p-Toluolsulfochlorid in Natronlauge bei 70° (E. FISCHER, BERGMANN, *A.* **398**, 117). — Nadeln. F: 149—150° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton. — Wird durch rauchende Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid zu Thio-p-kresol reduziert (F., *B.* **48**, 97).

Äthylester $C_{11}H_{15}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 107).* *B.* Man schüttelt Glykokolläthylester in Sodalösung mit p-Toluolsulfochlorid in Äther (E. FISCHER,

v. MECHEL, *B.* **49**, 1361). — Krystalle (aus Ligroin). F: 64—66°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, löslich in Ligroin, sehr wenig löslich in Wasser.

N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-aminoessigsäure, p-Toluolsulfonyl-sarkosin $C_{10}H_{13}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Toluolsulfonylglycin in Natronlauge beim Schütteln mit Methyljodid bei 67° (E. FISCHER, BERGMANN, *A.* **398**, 118) oder mit Dimethylsulfat (THOMAS, SCHOTTE, *H.* **104**, 146). — Platten (aus Wasser oder aus Aceton + Petroläther). F: 150° (TH., SCH.), 150—152° (korr.) (F., B.). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol, schwer in warmem Benzol, sehr wenig in Petroläther (F., B.). — Wird im Kaninchen-Organismus nach Verfütterung in geringer Menge in [4-Carboxy-benzolsulfonyl]-sarkosin übergeführt (TH., SCH.).

Inakt. α-p-Toluolsulfamino-propionsäure, p-Toluolsulfonyl-dl-alanin $C_{10}H_{13}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von dl-Alanin mit p-Toluolsulfochlorid in Kalilauge (POPE, GIBSON, *Soc.* **101**, 945; GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* **107**, 799). — Nadeln (aus Wasser). F: 138—139°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Benzol und Äther, leicht löslich in Alkohol und Aceton.

Rechtsdrehende α-p-Toluolsulfamino-propionsäure, p-Toluolsulfonyl-d(—)-alanin $C_{10}H_{13}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Toluolsulfonyl-dl-alanin über das Strychninsalz (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* **107**, 802). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 131—132°. $[\alpha]_{546}$: +33,7° (Natriumsalz in Wasser; c = 0,7). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{10}H_{13}O_4NS$. Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser); 1 Mol Wasser entweicht bei 125°; F: 188—189° (G., S., *Soc.* **107**, 800). $[\alpha]_{546}^{20}$: —11,2° (in Wasser; c = 0,7).

Linksdrehende α-p-Toluolsulfamino-propionsäure, p-Toluolsulfonyl-l(+)-alanin $C_{10}H_{13}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man schüttelt l(+)-Alanin in Natronlauge mit p-Toluolsulfochlorid in Äther (E. FISCHER, LIPSCHITZ, *B.* **48**, 362). Aus p-Toluolsulfonyl-dl-alanin über das Brucinsalz (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* **107**, 801). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 131—132° (G., S.), 134—135° (korr.) (F., L.). $[\alpha]_D^{20}$: —7,26° (in Alkohol; p = ca. 3) (F., L.); $[\alpha]_{546}^{20}$: —9,17° (in Alkohol), —8,69° (in Aceton; c = 3,3), —40,04° (Natriumsalz in Wasser; c = 6,7) (G., S.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester, löslich in heißem Benzol (F., L.); leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Wasser (G., S.). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{10}H_{13}O_4NS$. Tafeln mit $3H_2O$ (aus verd. Alkohol). F: 148—149° (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* **107**, 800). $[\alpha]_{546}^{20}$: —38,5° (in Alkohol; c = 0,6). Löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser.

Äthylester $C_{12}H_{17}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Toluolsulfonyl-l(+)-alanin durch Kochen mit alkoh. Salzsäure (E. FISCHER, v. MECHEL, *B.* **49**, 1363). — Krystalle (aus Ligroin). F: 65—66°. $[\alpha]_D^{20}$: —34,2° (in Alkohol; p = 3,2). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Petroläther.

Linksdrehende α-[p-Toluolsulfonyl-methyl-amino]-propionsäure, N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-l(+)-alanin $C_{11}H_{15}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man schüttelt p-Toluolsulfonyl-l(+)-alanin mit Methyljodid und Natronlauge bei 68° (E. FISCHER, LIPSCHITZ, *B.* **48**, 363). — Die optische Einheitlichkeit ist fraglich. Nadeln oder Prismen (aus Wasser), sechseckige Krystalle (aus Benzol). F: 121,5—122,5° (korr.). — Beim Erwärmen mit Salzsäure (D: 1,19) im Einschlußrohr auf 100° erhält man N-Methyl-l(+)-alanin und p-Toluolsulfonsäure. $[\alpha]_D^{20}$: —6,67° (in Alkohol; p = 10). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester.

p-Toluolsulfamid-N-essigsäure-N-β-propionsäure, p-Toluolsulfonyl-[iminoessigsäure-β-propionsäure] $C_{12}H_{15}O_6NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man leitet Ozon in eine Lösung von 1-p-Toluolsulfonyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3245) in Essigsäure bei 18—20° ein (FREUDENBERG, *B.* **51**, 982). — Prismen und Platten (aus Wasser). F: 164° (korr.). Löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, schwer in heißem Chloroform, sehr schwer in Benzol.

γ-p-Toluolsulfamino-buttersäure $C_{11}H_{15}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus γ-Amino-buttersäure und p-Toluolsulfochlorid beim Schütteln mit Natronlauge (THOMAS, GOERNE, *H.* **104**, 82). — Krystalle (aus Wasser). F: 135°.

γ-[p-Toluolsulfonyl-methyl-amino]-buttersäure $C_{12}H_{17}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus γ-p-Toluolsulfamino-buttersäure und Dimethylsulfat beim Schütteln mit Natronlauge (THOMAS, GOERNE, *H.* **104**, 83). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 96—98°. Leicht löslich in Essigester, Aceton und warmem Alkohol, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Petroläther.

ε-p-Toluolsulfamino-n-capronsäure $C_{13}H_{19}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus ε-Amino-n-capronsäure und p-Toluolsulfochlorid beim Schütteln mit Natronlauge (THOMAS, GOERNE, *H.* **104**, 75). — Nadeln (aus Wasser). F: 104—106°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

ε-[p-Toluolsulfonyl-methyl-amino]-n-capronsäure $C_{14}H_{21}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus ε-p-Toluolsulfamino-n-capronsäure und Dimethylsulfat beim Schütteln mit Natronlauge (THOMAS, GOERNE, *H.* **104**, 76). Aus ε-Methylamino-n-capronsäure und p-Toluolsulfochlorid in Natronlauge (TH., G.). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 53°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Petroläther.

Rechtsdrehende α-p-Toluolsulfamino-isocapronsäure, p-Toluolsulfonyl-l-leucin $C_{13}H_{19}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man schüttelt l-Leucin in Natronlauge mit p-Toluolsulfochlorid in Äther (E. FISCHER, LIPSCHITZ, *B.* **48**, 365). — Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 124° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: +4,50° (in Alkohol; p = 9). Sehr leicht löslich in Chloroform, Äther und Aceton, leicht löslich in Benzol, schwer in heißem Wasser, unlöslich in Petroläther.

Linksdrehende α-[p-Toluolsulfonyl-methyl-amino]-isocapronsäure, N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-l-leucin $C_{14}H_{21}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man schüttelt p-Toluolsulfonyl-l-leucin mit Methyljodid und Natronlauge bei 68° (E. FISCHER, LIPSCHITZ, *B.* **48**, 366). — Tafeln (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). F: 91—92°. $[\alpha]_D^{18}$: —21,12° (in Alkohol; p = 9,9). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, schwer in heißem Ligroin. — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) Methyl-l-leucin und p-Toluolsulfonsäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid auf 85—90° entstehen Methyl-l-leucin und Thio-p-kresol. — $NH_4C_{14}H_{20}O_4NS$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Schmilzt bei ca. 136°. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol.

α-Toluolsulfamino-tert.-butyl-essigsäure $C_{13}H_{19}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus α-Amino-tert.-butyl-essigsäure und p-Toluolsulfochlorid in Natronlauge (KNOOP, LANDMANN, *H.* **89**, 159). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 226°. Leicht löslich in Äther und Aceton, schwer löslich in Wasser.

α-p-Toluolsulfamino-glutarsäure, N-p-Toluolsulfonyl-d-glutaminsäure $C_{12}H_{15}O_6NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Glutaminsäure in verd. Natronlauge und p-Toluolsulfochlorid in Äther (BERGELL, *H.* **104**, 185). — Nadeln (aus Wasser). F: 115—117° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Äther und Chloroform, unlöslich in Benzol.

p-Toluolsulfonsäure-chloramid, N-Chlor-p-toluolsulfamid $C_7H_8O_2NClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NHCl$ *(S. 107)*. — Natriumsalz (Chloramin, Aktivin, Mianin). *Darst.* aus p-Toluolsulfamid durch Einw. von Natriumhypochlorit oder von Chlorkalk und Kochsalz: DAKIN, COHEN, DAUFRESNE, KENYON, *C.* **1916** II, 1047; INGLIS, *J. Soc. chem. Ind.* **37** [1918], T 288; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 390658; *Frdl.* **14**, 1426. — Oxydierende Wirkung auf Aminosäuren: D., C., D., K.; DAKIN, *Biochem. J.* **10**, 321; **11**, 84. Geschwindigkeit der Reaktion mit Albuminen und Glycin in Wasser bei 36°: MILROY, *Biochem. J.* **10**, 458, 460. — Physiologische Wirkung: M., *Biochem. J.* **10**, 464. Bactericide Wirkung: D., C., D., K.; D., *C. r.* **161**, 152. Über Verwendung als Desinfektionsmittel und Bleichmittel vgl. F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. Bd. I [Berlin-Wien 1928], S. 192; Bd. III [1929], S. 275. — Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 153.

p-Toluolsulfonsäure-dichloramid, N.N-Dichlor-p-toluolsulfamid $C_7H_7O_2NCl_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl_2$ *(S. 107)*. *Darst.* Man leitet Chlor in eine Lösung von p-Toluolsulfamid in Natronlauge ein (KRAUSS, CREDE, *Am. Soc.* **39**, 2720).

p-Toluolsulfonsäure-nitrosomethylamid $C_8H_{10}O_3N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Man läßt eine Nitrit-Lösung auf eine Suspension von p-Toluolsulfonsäure-methylamid in verd. Säure einwirken (BAYER & Co., D. R. P. 224388; *C.* **1910** II, 609; *Frdl.* **10**, 1216). — Krystalle. F: 60°. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Methyliert Phenole, gibt z. B. mit Morphin in methylalkoholischer Natronlauge Codein.

O-p-Toluolsulfonyl-benz-anti-aldoxim $C_{14}H_{13}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf die Natriumverbindung des Benz-anti-aldoxims in Sodalösung (FORSTER, JUDD, *Soc.* **97**, 264). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 88° (Zers.). — Ist im Exsiccator unter Lichtabschluß monatelang haltbar; zersetzt sich am Licht rasch unter Bildung von Benzonitril.

2-Chlor-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_7O_3ClS = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_3H$ *(S. 109)*. *B.* Man leitet Chlor in eine wäßrige Lösung von p-toluolsulfonsaurem Natrium bei 20° ein (Höchster Farbw., D. R. P. 286712; *C.* **1915** II, 731; *Frdl.* **12**, 105). Man behandelt p-Toluolsulfonsäure in salzsaurer Natriumchlorid-Lösung mit Kaliumchlorat (H. F., D. R. P. 286712; vgl. a.

H. F., D. R. P. 287932; *C.* **1915** II, 1061; *Frdl.* **12**, 106). — Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Chlor und Phosphorpentachlorid bei 200° erhält man das Natriumsalz der 2.1[1]-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(4) (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 312959; *C.* **1919** IV, 373; *Frdl.* **13**, 220). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Thionylchlorid auf 230° und nachfolgenden Kochen des Reaktionsproduktes mit Natronlauge entsteht 2.4-Dichlor-benzoesäure (H. F., D. R. P. 282133; *C.* **1915** I, 464; *Frdl.* **12**, 171).

Chlorid $C_7H_6O_2Cl_2S = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2Cl$ *(S. 109)*. Beim Einleiten von Chlor bei 150—200° erhält man 2.4-Dichlor-benzotrichlorid (BASF, D. R. P. 234290; *C.* **1911** I, 1567; *Frdl.* **10**, 116). Beim Behandeln mit Chlor und Phosphorpentachlorid bei 120—140° entsteht 2.1[1]-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid (BASF, D. R. P. 234913; *C.* **1911** II, **64**; *Frdl.* **10**, 117).

1[1]-Chlor-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_7O_3ClS = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei Einw. von Chlor auf p-toluolsulfonsaures Natrium bei 120—140° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 312959; *C.* **1919** IV, 373; *Frdl.* **13**, 220) oder beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von p-toluolsulfonsaurem Natrium in siedendem Tetrachlorkohlenstoff (ROHNER & Co., D. R. P. 293319; *C.* **1916** II, 359; *Frdl.* **13**, 220). 1[1]-Chlor-toluolsulfonsäure-(4) entsteht beim Erwärmen des Chlorids (s. u.) mit verd. Alkohol auf dem Wasserbad (BASF, D. R. P. 239311, 239763; *C.* **1911** II, 1394, 1499; *Frdl.* **10**, 118, 139). — Hygroskopische Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in kaltem Wasser (BASF, D. R. P. 239311). — Beim Aufbewahren oder Kochen der wäßr. Lösung der Säure oder ihres Natriumsalzes wird Salzsäure abgespalten (BASF, D. R. P. 239763; R. & Co.). Beim Erwärmen mit Dimethylanilin auf 70—80° erhält man die Anhydroverbindung des Dimethyl-phenyl-[4-sulfo-benzyl]-ammoniumhydroxyds (s. bei diesem; Syst. No. 1923) (BASF, D. R. P. 239763). — **Natriumsalz.** Krystallschuppen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in warmem Wasser (BASF, D. R. P. 239311; R. & Co.).

Chlorid $C_7H_6O_2Cl_2S = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Bei Einw. von Chlor auf p-Toluolsulfochlorid bei 70—80° oder in Gegenwart von Phosphorpentachlorid bei 120—140° (BASF, D. R. P. 234913; *C.* **1911** II, 64; *Frdl.* **10**, 117). — Nadeln (aus Ligroin). F: 64—65°. Kp_{15}: 183—185°. Leicht löslich in siedendem Ligroin. — Beim Erwärmen mit verd. Alkohol auf dem Wasserbad erhält man 1[1]-Chlor-toluol-sulfonsäure-(4) (BASF, D. R. P. 239311; *C.* **1911** II, 1394; *Frdl.* **10**, 118).

2.1[1]-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_6O_3Cl_2S = CH_2Cl \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Chlorid (s. u.) beim Erwärmen mit verd. Alkohol auf dem Wasserbad (BASF, D. R. P. 239311; *C.* **1911** II, 1394; *Frdl.* **10**, 118). Das Natriumsalz entsteht bei Einw. von Chlor auf das Natriumsalz der 2-Chlor-toluol-sulfonsäure-(4) bei 200° in Gegenwart von Phosphorpentachlorid (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 312959; *C.* **1919** IV, 373; *Frdl.* **13**, 220).

Äthylester $C_9H_{10}O_3Cl_2S = CH_2Cl \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf das Chlorid (s. u.) (BASF, D. R. P. 239763; *C.* **1911** II, 1499; *Frdl.* **10**, 139). — Fast farbloses Öl. Im Vakuum destillierbar. Unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit Dimethylanilin auf 70—80° den Äthylester des Dimethyl-phenyl-[2-chlor-4-sulfo-benzyl]-ammoniumchlorids (Syst. No. 1923).

Chlorid $C_7H_5O_2Cl_3S = CH_2Cl \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* Man leitet Chlor in ein Gemisch aus 2-Chlor-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid und Phosphorpentachlorid bei 120—140° ein (BASF, D. R. P. 234913; *C.* **1911** II, 64; *Frdl.* **10**, 117). — Farbloses Öl. $Kp_{15,5}$: 185—190°. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Alkohol 2.1[1]-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(4) (BASF, D. R. P. 239311; *C.* **1911** II, 1394; *Frdl.* **10**, 118).

2-Brom-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_7H_6O_2ClBrS = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot SO_2Cl$ *(S. 110)*. *B.* Man sättigt eine Lösung von 3.3′-Dibrom-4.4′-dimethyl-diphenyldisulfid in Eisessig mit Chlor (ZINCKE, FROHNEBERG, *B.* **43**, 842). — Krystalle (aus Eisessig). F: 60°.

3-Brom-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_7H_6O_2ClBrS = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot SO_2Cl$. *B.* Man sättigt eine Lösung von 2.2′-Dibrom-4.4′-dimethyl-diphenyldisulfid in Eisessig mit Chlor (ZINCKE, FROHNEBERG, *B.* **43**, 841). — Nadeln. F: 80°. Sehr leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform und Eisessig, löslich in Benzin.

3-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_7H_6O_4NClS = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 3-Nitro-4-methylmercapto-toluol oder 2.2′-Dinitro-4.4′-dimethyl-diphenyldisulfid in Essigsäure (ZINCKE, RÖSE, *A.* **406**, 134). — Krystalle (aus Benzol + Benzin). F: 98—99°. Löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Benzin.

3-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-amid $C_7H_8O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt 3-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid mit Ammoniumcarbonat (ZINCKE, RÖSE, *A.* **406**, 135). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 170°.

3-Nitro-toluol-thiosulfonsäure-(4)-[2-nitro-4-methyl-phenylester] $C_{14}H_{12}O_6N_2S_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. Diese Formel kommt der im Ergw. Bd. VI, S. 214 als 2.2′-Dinitro-4.4′-dimethyl-diphenyldisulfoxyd beschriebenen Verbindung zu (vgl. Ergw. Bd. VI, S. 148 Anm.).

4. ***Derivate von Toluol-eso-sulfonsäuren*** $C_7H_8O_3S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ ***mit unbekannter Stellung der Sulfogruppe.*** Die nachstehenden Sulfochloride werden aus den entsprechenden Dihalogentoluolen durch Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure und nachfolgende Behandlung mit Phosphorpentachlorid erhalten; die Sulfamide erhält man aus den entsprechenden Sulfochloriden durch Behandeln mit Ammoniumcarbonat.

3-Chlor-2-brom-toluol-sulfonsäure-(x)-chlorid $C_7H_5O_2Cl_2BrS$ = $CH_3 \cdot C_6H_2ClBr \cdot SO_2Cl$. F: 70—71° (COHEN, SMITHELLS, *Soc.* **105**, 1909).

3-Chlor-2-brom-toluol-sulfonsäure-(x)-amid $C_7H_7O_2NClBrS$ = $CH_3 \cdot C_6H_2ClBr \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 224° (C., SM., *Soc.* **105**, 1909).

4-Chlor-2-brom-toluol-sulfonsäure-(x)-chlorid $C_7H_5O_2Cl_2BrS$ = $CH_3 \cdot C_6H_2ClBr \cdot SO_2Cl$. F: 84° (C., SM., *Soc.* **105**, 1909).

4-Chlor-2-brom-toluol-sulfonsäure-(x)-amid $C_7H_7O_2NClBrS$ = $CH_3 \cdot C_6H_2ClBr \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 186° (C., SM., *Soc.* **105**, 1909).

5-Chlor-2-brom-toluol-sulfonsäure-(x)-chlorid $C_7H_5O_2Cl_2BrS$ = $CH_3 \cdot C_6H_2ClBr \cdot SO_2Cl$. F: 49—50° (C., SM., *Soc.* **105**, 1909).

5-Chlor-2-brom-toluol-sulfonsäure-(x)-amid $C_7H_7O_2NClBrS$ = $CH_3 \cdot C_6H_2ClBr \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 201° (C., SM., *Soc.* **105**, 1909).

6-Chlor-2-brom-toluol-sulfonsäure-(x)-chlorid $C_7H_5O_2Cl_2BrS$ = $CH_3 \cdot C_6H_2ClBr \cdot SO_2Cl$. F: 70° (C., SM., *Soc.* **105**, 1909).

6-Chlor-2-brom-toluol-sulfonsäure-(x)-amid $C_7H_7O_2NClBrS$ = $CH_3 \cdot C_6H_2ClBr \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 205° (C., SM., *Soc.* **105**, 1909).

2-Chlor-3-brom-toluol-sulfonsäure-(x)-chlorid $C_7H_5O_2Cl_2BrS$ = $CH_3 \cdot C_6H_2ClBr \cdot SO_2Cl$. F: 81—84° (C., SM., *Soc.* **105**, 1909).

2-Chlor-3-brom-toluol-sulfonsäure-(x)-amid $C_7H_7O_2NClBrS$ = $CH_3 \cdot C_6H_2ClBr \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 200—201° (C., SM., *Soc.* **105**, 1909).

4-Chlor-3-brom-toluol-sulfonsäure-(x)-chlorid $C_7H_5O_2Cl_2BrS$ = $CH_3 \cdot C_6H_2ClBr \cdot SO_2Cl$. F: 87—88° (C., SM., *Soc.* **105**, 1909).

4-Chlor-3-brom-toluol-sulfonsäure-(x)-amid $C_7H_7O_2NClBrS$ = $CH_3 \cdot C_6H_2ClBr \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 204,5° (C., SM., *Soc.* **105**, 1909).

5-Chlor-3-brom-toluol-sulfonsäure-(x)-chlorid $C_7H_5O_2Cl_2BrS$ = $CH_3 \cdot C_6H_2ClBr \cdot SO_2Cl$. Flüssig (C., SM., *Soc.* **105**, 1909).

5-Chlor-3-brom-toluol-sulfonsäure-(x)-amid $C_7H_7O_2NClBrS$ = $CH_3 \cdot C_6H_2ClBr \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 178° (C., SM., *Soc.* **105**, 1909).

6-Chlor-3-brom-toluol-sulfonsäure-(x)-chlorid $C_7H_5O_2Cl_2BrS$ = $CH_3 \cdot C_6H_2ClBr \cdot SO_2Cl$. F: 45—46° (C., SM., *Soc.* **105**, 1909).

6-Chlor-3-brom-toluol-sulfonsäure-(x)-amid $C_7H_7O_2NClBrS$ = $CH_3 \cdot C_6H_2ClBr \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 192° (C., SM., *Soc.* **105**, 1909).

2-Chlor-4-brom-toluol-sulfonsäure-(x)-chlorid $C_7H_5O_2Cl_2BrS$ = $CH_3 \cdot C_6H_2ClBr \cdot SO_2Cl$. F: 79° (C., SM., *Soc.* **105** 1909).

2-Chlor-4-brom-toluol-sulfonsäure-(x)-amid $C_7H_7O_2NClBrS$ = $CH_3 \cdot C_6H_2ClBr \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 186° (C., SM., *Soc.* **105**, 1909).

3-Chlor-4-brom-toluol-sulfonsäure-(x)-chlorid $C_7H_5O_2Cl_2BrS$ = $CH_3 \cdot C_6H_2ClBr \cdot SO_2Cl$. F: 101° (C., SM., *Soc.* **105**, 1909).

3-Chlor-4-brom-toluol-sulfonsäure-(x)-amid $C_7H_7O_2NClBrS$ = $CH_3 \cdot C_6H_2ClBr \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 191—192° (C., SM., *Soc.* **105**, 1909).

2.4-Dibrom-toluol-sulfonsäure-(x)-chlorid $C_7H_5O_2ClBr_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_2Cl$. F: 86—88° (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 502).

2.4-Dibrom-toluol-sulfonsäure-(x)-amid $C_7H_7O_2NBr_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 212—213° (C., D., *Soc.* **105**, 502).

2.5-Dibrom-toluol-sulfonsäure-(x)-chlorid $C_7H_5O_2ClBr_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_2Cl$. F: 73—74° (C., D., *Soc.* **105**, 502).

2.5-Dibrom-toluol-sulfonsäure-(x)-amid $C_7H_7O_2NBr_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 210—211° (C., D., *Soc.* **105**, 502).

2.6 - Dibrom - toluol - sulfonsäure - (x)-chlorid $C_7H_5O_2ClBr_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_2Cl$. F: 101° (C., D., *Soc.* **105**, 502).

2.6 - Dibrom - toluol-sulfonsäure-(x)-amid $C_7H_7O_2NBr_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 204° (C., D., *Soc.* **105**, 502).

3.4 - Dibrom - toluol - sulfonsäure - (x)-chlorid $C_7H_5O_2ClBr_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_2Cl$. F: 104—105° (C., D., *Soc.* **105**, 502).

3.4-Dibrom-toluol-sulfonsäure-(x)-amid $C_7H_7O_2NBr_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 212° (C., D., *Soc.* **105**, 502).

3.5 - Dibrom - toluol - sulfonsäure-(x)-chlorid $C_7H_5O_2ClBr_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_2Cl$. Flüssig (C., D., *Soc.* **105**, 502).

3.5 - Dibrom - toluol - sulfonsäure-(x)-amid $C_7H_7O_2NBr_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. F: 195° (C., D., *Soc.* **105**, 502).

5. ***Toluolsulfonsäure-(1¹), Toluol-ω-sulfonsäure, Benzylsulfonsäure*** $C_7H_8O_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ *(S. 116)*. Zur *Darst.* vgl. Johnson, Ambler, *Am. Soc.* **36**, 381. — Beim Erhitzen mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat und einer geringen Menge Schwefelsäure erhält man Benzaldehyd neben anderen Produkten (Mandel, Neuberg, *Bio. Z.* **71**, 184). — $Al(C_7H_7O_3S)_3 + 9H_2O$. Krystalle. Wird bei 100—110° wasserfrei (Dubsky, *J. pr.* [2] **93**, 161).

Chlorid $C_7H_7O_2ClS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2Cl$ *(S. 116)*. *B.* Aus dem Natriumsalz der Benzylsulfonsäure durch Einw. von Phosphorpentachlorid und einer geringen Menge Phosphoroxychlorid (Johnson, Ambler, *Am. Soc.* **36**, 381). — Gibt beim Behandeln mit Triäthylamin in Benzol unter Luftausschluß Stilben (Wedekind, Schenk, *B.* **44**, 199).

Amid $C_7H_9O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ *(S. 117)*. Nadeln (aus Wasser). F: 104—105° (Johnson, Ambler, *Am. Soc.* **36**, 381). — Beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid im Einschlußrohr auf 85—100° erhält man Benzyljodid und andere Produkte (E. Fischer, *B.* **48**, 101). — $NaC_7H_8O_2NS$ (bei 100°). Krystallinisch. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther und kaltem Alkohol (J., A.). — $KC_7H_8O_2NS$ (bei 100°). Blättchen (J., A.).

Methylamid $C_8H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben dem Dimethylamid beim Erwärmen der Natrium- oder Kalium-Verbindung des Benzylsulfonsäureamids mit Methyljodid in Alkohol auf dem Wasserbad (Johnson, Ambler, *Am. Soc.* **36**, 382). — Nadeln. F: 109—110°. Löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser. Löslich in Kalilauge.

Dimethylamid $C_9H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Platten (aus Alkohol). F: 102—103° (Johnson, Ambler, *Am. Soc.* **36**, 382). Unlöslich in Kalilauge.

Benzylsulfamino-essigsäure, Benzylsulfonylglycin $C_9H_{11}O_4NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt das Amid (s. u.) mit Natronlauge (Johnson, Ambler, *Am. Soc.* **36**, 383). Entsteht in geringer Menge bei Einw. von Benzylsulfonsäurechlorid auf Glycin in Natronlauge (J., A.). — Platten (aus Wasser oder Alkohol). F: 149—150°. — Beim Erhitzen mit Ammoniumrhodanid, Acetanhydrid und Eisessig auf dem Wasserbad entsteht 2-Thio-1-benzylsulfonyl-hydantoin (Syst. No. 3587).

Äthylester $C_{11}H_{15}O_4NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge durch Einw. von Bromessigester auf die Kaliumverbindung des Benzylsulfamids in Alkohol (Johnson, Ambler, *Am. Soc.* **36**, 383). — Öl. — $KC_{11}H_{14}O_4NS$ (bei 100°). Pulver.

Amid $C_9H_{12}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man behandelt die Kaliumverbindung des Benzylsulfamids mit Chloracetamid in Alkohol (Johnson, Ambler, *Am. Soc.* **36**, 383). — Krystalle (aus Wasser oder 95%igem Alkohol). F: 157°. Unlöslich in absol. Alkohol.

N - Benzylsulfonyl - N - methyl - aminoessigsäure, Benzylsulfonylsarkosin $C_{10}H_{13}O_4NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht das Amid (s. u.) mit Barytwasser (Johnson, Ambler, *Am. Soc.* **36**, 384). — Prismen. F: 136°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure Benzylchlorid und Sarkosin.

Amid $C_{10}H_{14}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Benzylsulfaminoessigsäureamid durch Behandeln mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge (Johnson, Ambler, *Am. Soc.* **36**, 384). Aus Benzylsulfonsäuremethylamid durch Erwärmen mit Chloracetamid und Natriumäthylat-Lösung (J., A.). — Krystalle (aus Wasser). F: 206°. Löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser.

α-Benzylsulfamino-propionsäure, Benzylsulfonyl-dl-alanin $C_{10}H_{13}O_4NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht das Amid (s. u.) mit Barytwasser (JOHNSON, BAILEY, *Am. Soc.* **38**, 2145). — Platten (aus Wasser). F: 164—165°. — Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130° entsteht dl-Alanin.

Amid $C_{10}H_{14}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt die Kaliumverbindung des Benzylsulfamids mit α-Brom-propionsäureamid und Alkohol (JOHNSON, BAILEY, *Am. Soc.* **38**, 2145). — Prismen (aus Wasser). F: 167°. Löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Benzol und Äther.

α.α' - Bis - benzylsulfamino - äthan, N.N' - Dibenzylsulfonyl - äthylendiamin $C_{16}H_{20}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt die Kaliumverbindung des Benzylsulfamids mit Äthylenbromid auf 130° (JOHNSON, BAILEY, *Am. Soc.* **38**, 2142). Aus Benzylsulfochlorid und Äthylendiamin in Natronlauge (J., B.). — Platten (aus Eisessig). F: 204°.

N.N'-Dibenzylsulfonyl-N-methyl-äthylendiamin $C_{17}H_{22}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben N.N'-Dibenzylsulfonyl-N.N'-dimethyl-äthylendiamin, wenn man N.N'-Dibenzylsulfonyl-äthylendiamin erst mit alkoh. Kalilauge, dann mit Methyljodid kocht (JOHNSON, BAILEY, *Am. Soc.* **38**, 2143). — F: 137°. Löslich in Alkohol. Löslich in 10%iger Natronlauge.

N.N'-Dibenzylsulfonyl-N.N'-dimethyl-äthylendiamin $C_{18}H_{24}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Eisessig). F: 217—219° (JOHNSON, BAILEY, *Am. Soc.* **38**, 2143). Unlöslich in Natronlauge.

2-Chlor-toluol-ω-sulfonsäurechlorid, 2-Chlor-benzylsulfochlorid $C_7H_6O_2Cl_2S = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus 2-chlor-benzylsulfonsaurem Natrium und Phosphorpentachlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 229873; *C.* **1911** I, 358; *Frdl.* **10**, 116). — Krystalle. F: 56—58°. — Gibt beim Behandeln mit Chlor bei 150—180° 2-Chlor-benzotrichlorid.

3. Sulfonsäuren $C_8H_{10}O_3S$.

1. ***1.2 - Dimethyl - benzol - sulfonsäure - (4), o - Xylol - sulfonsäure - (4), asymm. o - Xylolsulfonsäure*** $C_8H_{10}O_3S$, s. nebenstehende Formel (*S. 121*). Das Dihydrat schmilzt bei 54—55° (ANSCHÜTZ, KALLEN, RIEPENKRÖGER, *B.* **52**, 1871). — Liefert bei der Einw. von rauchender Salpetersäure (D: 1,5), zuerst unter Eiskühlung, dann bei 30°, 1¹.x-Dinitro-1.2-dimethyl-benzol, 3-Nitro-o-xylol-sulfonsäure-(4), 6-Nitro-o-xylol-sulfonsäure-(4) und geringe Mengen 5-Nitro-o-xylol-sulfonsäure-(4) (SIMONSEN, *Soc.* **103**, 1151). — $NH_4C_8H_9O_3S$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (A., K., R.). — $KC_8H_9O_3S$. Krystalle (A., K., R.). — $Cu(C_8H_9O_3S)_2 + 6H_2O$. Hellblaue Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Das wasserfreie Salz ist bläulichweiß (A., K., R.). — $AgC_8H_9O_3S$. Schuppen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (A., K., R.). — $Mg(C_8H_9O_3S)_2 + 5H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser (A., K., R.). — $Ba(C_8H_9O_3S)_2 + 2H_2O$. Tafeln (A., K., R.; vgl. JACOBSEN, *B.* **11**, 23). — $Zn(C_8H_9O_3S)_2 + 5H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (A., K., R.). — $Co(C_8H_9O_3S)_2 + 5H_2O$. Ziegelrote Krystalle. Löslich in ca. 48 Tln. Wasser von 16°. Das wasserfreie Salz ist hellrosa (A., K., R.). — $Ni(C_8H_9O_3S)_2 + 6H_2O$. Smaragdgrüne Krystalle. Löslich in ca. 28 Tln. Wasser von 16° (A., K., R.).

(Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3 und SO_3H)

3-Nitro-o-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_9O_5NS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Man nitriert o-Xylol-sulfonsäure-(4) mit rauchender Salpetersäure (D: 1,5) zuerst unter Eiskühlung, dann bei 30°, behandelt den in Wasser löslichen Anteil des Reaktionsgemisches, der 3-Nitro-o-xylol-sulfonsäure-(4), 6-Nitro-o-xylol-sulfonsäure-(4) und wenig 5-Nitro-o-xylol-sulfonsäure-(4) enthält, mit Barytwasser, wobei das schwer lösliche Bariumsalz der 6-Nitro-o-xylol-sulfonsäure-(4) ausfällt, und führt das Gemisch der Bariumsalze der 3-Nitro-o-xylol-sulfonsäure-(4) und 5-Nitro-o-xylol-sulfonsäure-(4) über die Chloride durch Einw. von Ammoniumcarbonat in die Amide über; man trennt die Amide durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol und verseift sie durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150—160° (SIMONSEN, *Soc.* **103**, 1148, 1151). — Nadeln mit $3H_2O$ (aus Wasser). — Liefert bei der Reduktion mit Ferrosulfat in alkal. Lösung 3-Amino-o-xylol-sulfonsäure-(4). — $Ba(C_8H_8O_5NS)_2 + H_2O$ (bei 130°). Nadeln.

3-Nitro-o-xylol-sulfonsäure-(4)-amid $C_8H_{10}O_4N_2S = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* s. bei 3-Nitro-o-xylol-sulfonsäure-(4). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 214° (SIMONSEN, *Soc.* **103**, 1148, 1152). Schwer löslich in Alkohol.

5-Nitro-o-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_9O_5NS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* s. bei 3-Nitro-o-xylol-sulfonsäure-(4). — Etwas hygroskopische Nadeln (SIMONSEN, *Soc.* **103**, 1149, 1151). — Liefert bei der Reduktion mit Ferrosulfat in alkal. Lösung 5-Amino-o-xylol-sulfonsäure-(4).

5-Nitro-o-xylol-sulfonsäure-(4)-amid $C_8H_{10}O_4N_2S = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* s. bei 3-Nitro-o-xylol-sulfonsäure-(4). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 157—158° (SIMONSEN, *Soc.* **103**, 1149, 1152). Leichter löslich in Alkohol als 3-Nitro-o-xylol-sulfonsäure-(4)-amid.

6-Nitro-o-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_9O_5NS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* s. bei 3-Nitro-o-xylol-sulfonsäure-(4). — Zerfließliche Nadeln (SIMONSEN, *Soc.* **103**, 1146, 1151). — Liefert bei der Reduktion mit Ferrosulfat in alkal. Lösung 6-Amino-o-xylol-sulfonsäure-(4). — $Ba(C_8H_8O_5NS)_2 + 3H_2O$. Prismatische Nadeln (aus Wasser). Verliert bei 110° 2 Mol Krystallwasser. Sehr wenig löslich in Wasser.

6-Nitro-o-xylol-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_8H_8O_4NClS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Bariumsalz der 6-Nitro-o-xylol-sulfonsäure-(4) durch Einw. von Phosphorpentachlorid (SIMONSEN, *Soc.* **103**, 1146). — Platten (aus Benzol + Petroläther). F: 69—70°.

6-Nitro-o-xylol-sulfonsäure-(4)-amid $C_8H_{10}O_4N_2S = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_2\cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 180° (SIMONSEN, *Soc.* **103**, 1146).

2. ***1.3-Dimethyl-benzol-sulfonsäure-(4), m-Xylol-sulfonsäure-(4), asymm. m-Xylolsulfonsäure*** $C_8H_{10}O_3S$, s. nebenstehende Formel *(S. 123)*. — $Nd(C_8H_9O_3S)_3 + H_2O$. Schwach amethystfarbene Krystalle. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aceton (JAMES, HOBEN, ROBINSON, *Am. Soc.* **34**, 281). — $Sm(C_8H_9O_3S)_3 + 3{,}5H_2O$. Gelbliche Krystalle. Löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther und Aceton (J., H., R., *Am. Soc.* **34**, 278).

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), CH_3 (rechts), SO_3H (unten)]

3. ***1.3-Dimethyl-benzol-sulfonsäure-(5), m-Xylol-sulfonsäure-(5), symm. m-Xylolsulfonsäure*** $C_8H_{10}O_3S$, s. nebenstehende Formel *(S. 126)*. *B.* Aus 4-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(5) durch Diazotieren und nachfolgendes Verkochen mit Alkohol oder nachfolgendes Behandeln mit Hydrazin (ARMSTRONG, WILSON, *Chem. N.* **83**, 46). — Nadeln (aus Wasser). — Das Kaliumsalz liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd symm. m-Xylenol. — $KC_8H_9O_3S + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Fast unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_8H_9O_3S)_2 + 2H_2O$. Blättchen (aus Wasser).

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), HO_3S (links), CH_3 (rechts)]

Chlorid $C_8H_9O_2ClS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_2Cl$ *(S. 126)*. Nadeln (aus Petroläther oder Benzol). F: 94° (ARMSTRONG, WILSON, *Chem. N.* **83**, 46).

Bromid $C_8H_9O_2BrS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_2Br$. F: 92—93° (ARMSTRONG, WILSON, *Chem. N.* **83**, 46).

Amid $C_8H_{11}O_2NS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot NH_2$ *(S. 127)*. F: 134° (ARMSTRONG, WILSON, *Chem. N.* **83**, 46).

4. ***1.4-Dimethyl-benzol-sulfonsäure-(2), p-Xylol-eso-sulfonsäure, p-Xylol-sulfonsäure-(2)*** $C_8H_{10}O_3S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_3H$ *(S. 127)*. *B.* Zur Bildung aus p-Xylol und rauchender Schwefelsäure vgl. KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* **36**, 1245. — Löslich in Chloroform (ANSCHÜTZ, KALLEN, RIEPENKRÖGER, *B.* **52**, 1869). — Liefert bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure unter Eiskühlung 3-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2), 6-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2), geringe Mengen 5-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2) und andere Produkte (K., H.). Einfluß von p-Xylolsulfonsäure auf die Aktivität des Invertins aus Hefe: BERTRAND, ROSENBLATT, ROSENBLATT, *Bl.* [4] **11**, 183. — $NH_4C_8H_9O_3S$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (A., K., R., *B.* **52**, 1869). — $Cu(C_8H_9O_3S)_2 + 5H_2O$. Wassergehalt: A., K., R.; vgl. JACOBSEN, *B.* **11**, 22. Hellblaue Tafeln und Prismen. Sehr leicht löslich. Das wasserfreie Salz ist hellgrün (A., K., R.). — $AgC_8H_9O_3S + H_2O$. Schuppen. Leicht löslich in Wasser (A., K., R.). — $Mg(C_8H_9O_3S)_2 + 8H_2O$. Weißer Niederschlag (A., K., R.). — $Co(C_8H_9O_3S)_2 + 9H_2O$. Blaßrote Nadeln. Das wasserfreie Salz ist lila (A., K., R.). — $Ni(C_8H_9O_3S)_2 + 7H_2O$. Smaragdgrüne Nadeln. Leicht löslich in Wasser (A., K., R.).

3-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2) $C_8H_9O_5NS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Man erhält ein Gemisch von 3-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2), 6-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2) und sehr wenig 5-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2), wenn man p-Xylol-eso-sulfonsäure mit Salpeterschwefelsäure unter Eiskühlung behandelt; das Gemisch der Kaliumsalze der Nitro-p-xylol-sulfonsäuren wird mit Phosphorpentachlorid in die entsprechenden Nitro-p-xylol-sulfonsäure-chloride übergeführt; Trennung der Chloride durch fraktionierte Krystallisation aus Äther + Petroläther; durch Kochen der Chloride mit Wasser erhält man die entsprechenden Nitro-

p-xylol-sulfonsäuren (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* **36**, 1245, 1253). — Wasserhaltige Tafeln. Schmilzt wasserfrei bei 143—145° (teilweise Zersetzung). Ist zerfließlich. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther. — Liefert beim Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure p-Xylidin (K., H., *Am. Soc.* **36**, 1249). — $NaC_8H_8O_5NS + 2H_2O$. Hellgelbe, prismatische Tafeln (K., H., *Am. Soc.* **36**, 1254). — $KC_8H_8O_5NS + H_2O$. Spitze Tafeln. Wird erst bei 200° wasserfrei. — $AgC_8H_8O_5NS + H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ca(C_8H_8O_5NS)_2 + 3H_2O$. Gelbliche Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Gibt bei 108° 1 Mol Krystallwasser ab, wird bei 200° wasserfrei. — $Ba(C_8H_8O_5NS)_2 + H_2O$. Krystalle. Wird bei 200° wasserfrei.

3-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-phenylester $C_{14}H_{13}O_5NS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_3\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid durch Erwärmen mit Phenol in Pyridin auf dem Wasserbad (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* **36**, 1254). — Prismen (aus Alkohol). F: 83—83,5°.

3-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-o-tolylester $C_{15}H_{15}O_5NS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_3\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid durch Erhitzen mit o-Kresol in Pyridin auf 90° (HUSTON, *Am. Soc.* **37**, 2120). — Prismen (aus Alkohol). F: 151,5—152° (korr.).

3-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-m-tolylester $C_{15}H_{15}O_5NS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_3\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog dem o-Tolylester. — Tafeln (aus Alkohol). F: 107,5—108° (korr.) (HUSTON, *Am. Soc.* **37**, 2120).

3-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-p-tolylester $C_{15}H_{15}O_5NS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_3\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog dem o-Tolylester. — Spitze Tafeln (aus Alkohol). F: 76—77° (korr.) (HUSTON, *Am. Soc.* **37**, 2121). Viel leichter löslich in organischen Lösungsmitteln als der o- und m-Tolylester.

3-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid $C_8H_8O_4NClS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_2Cl$. *B.* Bildung aus 3-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2) s. bei dieser. In geringer Menge aus p-Xylol-eso-sulfonsäurechlorid beim Nitrieren (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* **36**, 1246). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 109,5—110,5° (K., H., *Am. Soc.* **36**, 1253). Weniger löslich in Chloroform, Benzol, Äther und Petroläther als 5-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid und 6-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid.

3-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-amid $C_8H_{10}O_4N_2S = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid durch Erhitzen mit wäßr. Ammoniak (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* **36**, 1254). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 191—192°.

5-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2) $C_8H_9O_5NS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* s. bei 3-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2). — Bitter schmeckende, sehr hygroskopische spitze Tafeln mit 1 H_2O (aus Salzsäure). F: 138—140° (teilweise Zersetzung) (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* **36**, 1255). — Liefert bei der Reduktion mit Ammoniumsulfid oder Zinnchlorür und Salzsäure 5-Amino-p-xylol-sulfonsäure-(2) (K., H., *Am. Soc.* **36**, 1249). — $NaC_8H_8O_5NS + H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Alkohol (K., H., *Am. Soc.* **36**, 1256). — $KC_8H_8O_5NS + H_2O$. Spitze Tafeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $AgC_8H_8O_5NS + H_2O$. Nadeln. Schwer löslich. — $Ca(C_8H_8O_5NS)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich in Alkohol. Gibt 1 Mol Krystallwasser bei 108° ab; wird bei 200° wasserfrei. — $Ba(C_8H_8O_5NS)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich in Alkohol. Wird bei 200° wasserfrei.

5-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-phenylester $C_{14}H_{13}O_5NS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_3\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid durch Einw. von Phenol in Pyridin auf dem Wasserbad (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* **36**, 1256). — Gelbliche spitze Tafeln (aus Alkohol). F: 120—120,5°.

5-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-o-tolylester $C_{15}H_{15}O_5NS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_3\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid durch Erhitzen mit o-Kresol in Pyridin auf 90° (HUSTON, *Am. Soc.* **37**, 2121). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99—100° (korr.).

5-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-m-tolylester $C_{15}H_{15}O_5NS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_3\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog dem o-Tolylester. — Nadeln (aus Alkohol). F: 110—111° (korr.) (HUSTON, *Am. Soc.* **37**, 2121).

5-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-p-tolylester $C_{15}H_{15}O_5NS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_3\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog dem o-Tolylester. — Spitze Tafeln (aus Alkohol). F: 117,5—118,5° (korr.) (HUSTON, *Am. Soc.* **37**, 2121).

5-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid $C_8H_8O_4NClS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus 2-Nitro-p-xylol durch Einw. von Chlorsulfonsäure, neben 6-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* **36**, 1247). Bildung aus 5-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2) s. bei 3-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2). — Tafeln (aus Äther oder Äther + Petroläther). F: 74,5—75,5° (K., H., *Am. Soc.* **36**, 1255).

5-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-amid $C_8H_{10}O_4N_2S = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid durch Einw. von wäßr. Ammoniak (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* **36**, 1256). — Prismatische Tafeln (aus 50%igem Alkohol). F: 197—198°.

6-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2) $C_8H_9O_5NS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* s. bei 3-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2). — Bitter schmeckende, sehr hygroskopische Tafeln mit 1 H_2O. Verkohlt von 128° an (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* **36**, 1251). Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. — $NaC_8H_8O_5NS + 2H_2O$. Prismatische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol (K., H., *Am. Soc.* **36**, 1252). — $KC_8H_8O_5NS + H_2O$. Prismatische Tafeln. Löslich in heißem Alkohol und in Wasser. — $AgC_8H_8O_5NS + H_2O$. Spitze Tafeln. Sehr wenig löslich in Alkohol. — $Ca(C_8H_8O_5NS)_2 + 4H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in Alkohol. Wird bei 200° wasserfrei. — $Ba(C_8H_8O_5NS)_2 + 2H_2O$. Körner. Schwer löslich in heißem Alkohol. Gibt 1 Mol Krystallwasser bei 150° ab, das zweite bei 200°.

6-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-phenylester $C_{14}H_{13}O_5NS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_3\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 6-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid mit Phenol in Pyridin auf dem Wasserbad (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* **36**, 1252). — Spitze Tafeln (aus Alkohol). F: 117—118°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Wasser.

6-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-o-tolylester $C_{15}H_{15}O_5NS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_3\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid durch Erhitzen mit o-Kresol in Pyridin auf 90° (HUSTON, *Am. Soc.* **37**, 2119). — Krystalle (aus Alkohol). F: 66—67° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser.

6-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-m-tolylester $C_{15}H_{15}O_5NS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_3\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog dem o-Tolylester. — Tafeln (aus Alkohol). F: 71,5—72° (korr.) (HUSTON, *Am. Soc.* **37**, 2120). Weniger löslich als der o-Tolylester.

6-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-p-tolylester $C_{15}H_{15}O_5NS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_3\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog dem o-Tolylester. — Tafeln (aus Alkohol). F: 93,5—94,5° (korr.) (HUSTON, *Am. Soc.* **37**, 2120). Weniger löslich als der m-Tolylester.

6-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid $C_8H_8O_4NClS = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus 2-Nitro-p-xylol durch Einw. von Chlorsulfonsäure, neben 5-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* **36**, 1247). Bildung aus 6-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2) s. bei 3-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 60—61° (K., H., *Am. Soc.* **36**, 1251). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, weniger löslich in Petroläther.

6-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-amid $C_8H_{10}O_4N_2S = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 6-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid durch Erhitzen mit wäßr. Ammoniak (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* **36**, 1251). — Spitze Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 172—173°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser.

4. Sulfonsäuren $C_9H_{12}O_3S$.

1. ***1.2.4-Trimethyl-benzol-sulfonsäure-(5), Pseudocumol-sulfonsäure-(5)*** $C_9H_{12}O_3S$, s. nebenstehende Formel (*S. 131*). Krystallisiert wasserfrei aus Thionylchlorid (H. MEYER, SCHLEGL, *M.* **34**, 575). — Liefert beim Kochen mit nicht gereinigtem Thionylchlorid das Chlorid, beim Kochen mit reinem Thionylchlorid vorwiegend das Anhydrid der Pseudocumol-sulfonsäure-(5); bei Anwendung des Natriumsalzes erhält man in beiden Fällen ein Gemisch von Chlorid und Anhydrid.

[Strukturformel: Benzolring mit CH_3 oben, $\cdot CH_3$ rechts oben, $HO_3S\cdot$ links, CH_3 unten]

Anhydrid $C_{18}H_{22}O_5S_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot SO_2\cdot O\cdot O_2S\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Pseudocumol-sulfonsäure-(5) oder ihrem Natriumsalz durch Kochen mit reinem Thionylchlorid, neben dem Chlorid (H. MEYER, SCHLEGL, *M.* **34**, 574). — Krystalle (aus Äther oder aus Thionylchlorid). Ziemlich leicht löslich in Äther. — Liefert beim Kochen mit wäßr. Ammoniak Pseudocumol-sulfonsäure-(5)-amid.

2. ***1.3.5-Trimethyl-benzol-sulfonsäure-(2), Mesitylen-eso-sulfonsäure*** $C_9H_{12}O_3S$, s. nebenstehende Formel (*S. 135*). Geschwindigkeit der Inversion von Rohrzucker in wäßr. Lösung in Gegenwart von Mesitylensulfonsäure bei 25°: ARMSTRONG, WORLEY, *C.* **1914** I, 1987. Mesitylensulfonsäure und ihr Natriumsalz liefern bei der Einw. von nicht gereinigtem Thionylchlorid das Anhydrid und das Chlorid der Mesitylensulfonsäure, bei der Einw. von reinem Thionylchlorid ausschließlich das Chlorid (H. MEYER, SCHLEGL, *M.* **34**, 573).

[Strukturformel: Benzolring mit CH_3 oben, $\cdot SO_3H$ rechts oben, $CH_3\cdot$ links unten, $\cdot CH_3$ rechts unten]

Anhydrid $C_{18}H_{22}O_5S_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot SO_2\cdot O\cdot O_2S\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Mesitylen-sulfonsäure oder ihrem Natriumsalz durch Einw. von nicht gereinigtem Thionylchlorid (H. Meyer, Schlegl, *M.* **34**, 573). — Krystalle (aus Äther). F: 150—160° (Zers.) bei raschem Erhitzen.

5. Sulfonsäuren $C_{10}H_{14}O_3S$.

1. ***1-Methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(3), Cymol-sulfonsäure-(3)*** $C_{10}H_{14}O_3S$, s. nebenstehende Formel *(S. 141)*. *B.* Aus 6-Brom-cymol-sulfonsäure-(3) durch Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge oder Barytwasser (Rheinische Campherfabrik, D. R. P. 303095; *C.* **1918** I, 498; *Frdl.* **13**, 219).

CH_3 / SO_3H / $CH(CH_3)_2$

6-Brom-cymol-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_{13}O_3BrS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot SO_3H$ *(S. 142)*. Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge oder Barytwasser Cymol-sulfonsäure-(3) (Rheinische Campherfabrik, D. R. P. 303095; *C.* **1918** I, 498; *Frdl.* **13**, 219).

6. 1.3-Dimethyl-5-tert.-butyl-benzol-sulfonsäure-(2 oder 4) $C_{12}H_{18}O_3S = (CH_3)_3C\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot SO_3H$ *(S. 150)*. Zur Bildung vgl. Darzens, Rost, *C. r.* **152**, 609. — Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Kaliumhydroxyd auf 300° entsteht 2 (oder 4)-Oxy-1.3-dimethyl-5-tert.-butyl-benzol.

7. 1-Methyl-3.5-diisopropyl-benzol-sulfonsäure-(2 oder 4) $C_{13}H_{20}O_3S = [(CH_3)_2CH]_2C_6H_2(CH_3)\cdot SO_3H$.

Amid $C_{13}H_{21}O_2NS = [(CH_3)_2CH]_2C_6H_2(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt 1-Methyl-3.5-diisopropyl-benzol mit Chlorsulfonsäure und erhitzt das entstandene Sulfonsäurechlorid mit konz. Ammoniak (Schorger, *Am. Soc.* **39**, 2678). — Tafeln (aus Alkohol). F: 92°. Unlöslich in Petroläther.

2. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3S$.

1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(6), ar.-Tetrahydronaphthalin-β-sulfonsäure $C_{10}H_{12}O_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von Tetralin mit konz. Schwefelsäure (Schroeter, Schrauth, D. R. P. 299603; *C.* **1919** IV, 618; *Frdl.* **13**, 324). — Krystalle. — Liefert beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd ar. Tetrahydro-β-naphthol.

H_2C CH_2 SO_3H / H_2C CH_2

3. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3S$.

1. Sulfonsäuren $C_{10}H_8O_3S$.

1. ***Naphthalin-sulfonsäure-(1), α-Naphthalinsulfonsäure*** $C_{10}H_8O_3S = C_{10}H_7\cdot SO_3H$ *(S. 155)*. Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Kalk, Soda und Wasser oder mit Natronlauge auf 300° entsteht α-Naphthol (Willson, K. H. Meyer, *B.* **47**, 3162). — $Cu(C_{10}H_7O_3S)_2 + 3H_2O$. Farblos; das wasserfreie Salz ist schwach gelbbraun (Ephraim, *B.* **51**, 663). Die Lösung in Wasser ist tiefgrün. Das entwässerte Salz addiert bei Zimmertemperatur 2 Mol, in Kältemischung 3 Mol Ammoniak (E.). — $Al(C_{10}H_7O_3S)_3 + 9H_2O$. Krystallpulver (Dubsky, *J. pr.* [2] **93**, 161). — $Ni(C_{10}H_7O_3S)_2 + 3H_2O$. Hellgrün; das wasserfreie Salz ist hellgelb (E.). Das entwässerte Salz addiert bei Zimmertemperatur 4 Mol, in Kältemischung 6 Mol Ammoniak (E.).

S. 155, Textzeile 2 v. u. vor „Frdl. **1**, *393" schalte ein „D. R. P. 40571".*

Chlorid, α-Naphthalinsulfochlorid $C_{10}H_7O_2ClS = C_{10}H_7\cdot SO_2Cl$ *(S. 157)*. Löslich in 5,5 Tln. absol. Alkohol bei 18° (Fichter, Tamm, *B.* **43**, 3033). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkoh. Schwefelsäure bei ca. 25° Thio-α-naphthol, α.α-Dinaphthyldisulfid und α-Naphthalinsulfinsäure.

α-Naphthalinsulfonyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{17}O_3NS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus α-Naphthalinsulfochlorid durch Einw. von Trimethylamin in wäßr. Lösung (Vorländer, Nolte, *B.* **46**, 3215, 3228). — $2C_{13}H_{16}O_2SN\cdot Cl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

α-Naphthalinsulfonsäure-[1-sek.-butylamid] $C_{14}H_{17}O_2NS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Naphthalinsulfochlorid und l-sek.-Butylamin in Kalilauge (POPE, GIBSON, *Soc.* **101**, 1707). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 134—135°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: —5,4° (in Alkohol; c = 2,7); zeigt in Alkohol keine Rotationsdispersion.

α.α-Dinaphthalinsulfhydroxamsäure, N.N-Di-α-naphthalinsulfonyl-hydroxylamin $C_{20}H_{15}O_5NS_2 = (C_{10}H_7\cdot SO_2)_2N\cdot OH$ *(S. 159)*. Leicht löslich in Methanol und Alkohol mit tiefgelber Farbe, leicht in Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Äther (FICHTER, TAMM, *B.* **43**, 3033). Leicht löslich in Alkalien. — Beim Erhitzen der Lösungen entsteht eine in Alkalien unlösliche Verbindung.

6-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_{10}H_6O_4NClS = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2Cl$. *B.* Man behandelt 2-Nitro-naphthalin mit rauchender Schwefelsäure unter Eiskühlung und führt das hierbei entstehende Gemisch von 6-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) und 7-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) durch Umsetzen der Natriumsalze mit Phosphorpentachlorid in die entsprechenden Chloride über, die man durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol voneinander trennt (KAPPELER, *B.* **45**, 634). — Gelbliche Prismen (aus Benzol). F: 127°.

6-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-amid $C_{10}H_8O_4N_2S = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 6-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid durch Kochen mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (KAPPELER, *B.* **45**, 634). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 223—224°.

7-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_{10}H_6O_4NClS = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2Cl$. *B.* s. bei 6-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid. — Fast farblose Nadeln (aus Benzol). F: 169—170° (KAPPELER, *B.* **45**, 634). Weniger löslich in Benzol als 6-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid.

7-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-amid $C_{10}H_8O_4N_2S = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 7-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid durch Kochen mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (KAPPELER, *B.* **45**, 634). — Schuppen (aus Alkohol). F: 261—262°.

2. ***Naphthalin-sulfonsäure-(2), β-Naphthalinsulfonsäure*** $C_{10}H_8O_3S = C_{10}H_7\cdot SO_3H$ *(S. 171)*. Wird aus der wäßr. Lösung durch Zusatz von Säuren als Trihydrat ausgefällt (WITT, *B.* **48**, 753). Das Trihydrat krystallisiert aus verd. Salzsäure in Blättern vom Schmelzpunkt 83° (W., *B.* **48**, 756, 764). Läßt sich aus wäßr. Phenol, 80%/₀iger Ameisensäure oder Fettsäurealkylestern unverändert umkrystallisieren (W., *B.* **48**, 758). Ist in Wasser nur unterhalb 70° beständig (W., *B.* **48**, 753, 757). Geht beim Aufbewahren im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure oder Calciumchlorid in das bei 124° schmelzende Monohydrat über (W., *B.* **48**, 757), das beim Aufbewahren an der Luft wieder das Trihydrat liefert. Beim Erhitzen auf ca. 110° geht das Monohydrat in die wasserfreie Säure über (W., *B.* **48**, 758, 766). Die wasserfreie β-Naphthalinsulfonsäure bildet sehr hygroskopische Krystalle. F: 90,5—91° (W., *B.* **48**, 759). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (W., *B.* **48**, 758). Nimmt an der Luft Wasser auf und geht dabei in das Trihydrat über (W., *B.* **48**, 758). Die gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 30° ca. 3,3 Mol/l (Trihydrat als Bodenkörper?) (MASSON, *Soc.* **101**, 105). Löslichkeit in Salzsäure verschiedener Konzentration: MA.; vgl. a. W., *B.* **48**, 753. Elektrische Leitfähigkeit der freien Säure und ihres Natriumsalzes in Wasser bei 25°: RAMSTEDT, *Medd. Nobelinst.* **3**, No. 7, S. 8; *C.* **1915** II, 12. Einfluß der freien Säure und ihres Natriumsalzes auf die Hydrolyse von Äthylacetat bei 25°: R. — Die wasserfreie Säure spaltet beim Erhitzen auf ca. 180° 1 Mol Wasser ab (W., *B.* **48**, 759, 766). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Natronlauge auf 270—300° oder mit Kalk, Soda und Wasser auf 300° entsteht β-Naphthol (WILLSON, K. H. MEYER, *B.* **47**, 3162). Zur Bildung von β-Naphthol beim Verschmelzen von β-naphthalinsulfonsaurem Natrium mit Natriumhydroxyd vgl. BOSWELL, DICKSON, *Am. Soc.* **40**, 1786. Einführung von Aminogruppen durch Erhitzen mit Hydroxylamin und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Ferrosulfat auf 150°: DE TURSKI, D. R. P. 287756; *C.* **1915** II, 1034; *Frdl.* **12**, 120. β-Naphthalinsulfonsäure liefert beim Kochen mit überschüssigem Thionylchlorid β-Naphthalinsulfonsäureanhydrid und wenig β-Naphthalinsulfochlorid (H. MEYER, SCHLEGL, *M.* **34**, 576). — Das Kondensationsprodukt von β-Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd findet als Gerbstoff (Neradol ND) Verwendung (BASF, D. R. P. 290965, 292531, 318948; *C.* **1916** II, 207; **1917** I, 612; **1920** IV, 15; *Frdl.* **12**, 600; **13**, 688, 697; F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. VII [Berlin-Wien 1931], S. 795).

$NH_4C_{10}H_7O_3S$. Monoklin prismatische Tafeln (WITT, *B.* **48**, 767, 768). 100 cm³ der wäßr. Lösung enthalten bei 25° 13,1 g Salz. — $NaC_{10}H_7O_3S$. 100 cm³ der wäßr. Lösung enthalten bei 25° 5,7 g Salz. — $KC_{10}H_7O_3S + {}^1/_2H_2O$. 100 cm³ der wäßr. Lösung enthalten bei 25° 8,0 g wasserfreies Salz (W., *B.* **48**, 769). — $Cu(C_{10}H_7O_3S)_2 + 6H_2O$. Helltürkisblaue Tafeln (aus Methanol oder Alkohol). Gibt bei 75—80° 4 Mol Wasser ab und wird dabei weiß;

bei 125° werden die restlichen 2 Mol Wasser abgegeben, und das Salz wird citronengelb (W., *B.* **48**, 771). Addition von Ammoniak an das wasserfreie Salz: Ephraim, *B.* **51**, 665. — $Cu(C_{10}H_7O_3S)_2 + 8NH_3$. Dampfdruck von NH_3 über dem Salz zwischen —19° (220 mm) und +7,5° (685 mm): E. — $AgC_{10}H_7O_3S$. Etwas lichtempfindliche Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei höherer Temperatur (W., *B.* **48**, 772). — $Zn(C_{10}H_7O_3S)_2 + 6H_2O$. Krystalle (aus verd. Ameisensäure oder Essigsäure). Wird erst bei 180° wasserfrei. 100 cm³ der wäßr. Lösung enthalten bei 25° 0,4520 g wasserfreies Salz (W., *B.* **48**, 770). Das wasserfreie Salz addiert bei Zimmertemperatur 4 Mol, in Kältemischung 8 Mol Ammoniak (Ephraim, *B.* **51**, 665). — $Zn(C_{10}H_7O_3S)_2 + 8NH_3$. Dampfdruck von NH_3 über dem Salz zwischen —19° (207 mm) und +1,5° (760 mm): E. — $Cd(C_{10}H_7O_3S)_2 + 6H_2O$. Blätter. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser (W., *B.* **48**, 771). Addition von Ammoniak an das wasserfreie Salz: E., *B.* **51**, 666. — $Cd(C_{10}H_7O_3S)_2 + 6NH_3$. Ammoniak-Dampfdruck: E. — $Al(C_{10}H_7O_3S)_3 + 9H_2O$. Blättchen (Dubsky, *J. pr.* [2] **93**, 161). — $Mn(C_{10}H_7O_3S)_2 + 6H_2O$. Addition von Ammoniak an das wasserfreie Salz: E., *B.* **51**, 666. — $Mn(C_{10}H_7O_3S)_2 + 6NH_3$. Dampfdruck von NH_3 über dem Salz zwischen +19° (18 mm) und +94° (670 mm): E. — $Mn(C_{10}H_7O_3S)_2 + 8NH_3$. Dampfdruck von NH_3 über dem Salz zwischen —19° (135 mm) und +3,5° (760 mm): E. — $Fe(C_{10}H_7O_3S)_2 + 6H_2O$. Addition von Ammoniak an das wasserfreie Salz: E., *B.* **51**, 666. — $Ni(C_{10}H_7O_3S)_2$. Gelb (W., *B.* **48**, 771). Addiert bei Zimmertemperatur 6 Mol, in Kältemischung 8 Mol Ammoniak (E., *B.* **51**, 664). — $Ni(C_{10}H_7O_3S)_2 + 3H_2O$ (E., *B.* **51**, 664). — $Ni(C_{10}H_7O_3S)_2 + 6H_2O$. Hellgrüne Krystalle (W., *B.* **48**, 771). — $Ni(C_{10}H_7O_3S)_2 + 9H_2O$ (E., *B.* **51**, 664). — $Ni(C_{10}H_7O_3S)_2 + 8NH_3$. Hellviolett. Dampfdruck von NH_3 über dem Salz zwischen +5° (230 mm) und +26° (775 mm): E. — $Co(C_{10}H_7O_3S)_2 + 6H_2O$. Fleischrote Blätter. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser (W., *B.* **48**, 770). Das wasserfreie Salz ist rotviolett (W.). Addition von Ammoniak an das wasserfreie Salz: E., *B.* **51**, 665. — $Co(C_{10}H_7O_3S)_2 + 8NH_3$. Dampfdruck von NH_3 über dem Salz zwischen —10° (241 mm) und 18,5° (760 mm): E.

Funktionelle Derivate der β-Naphthalinsulfonsäure.

β-Naphthalinsulfonsäure-l-menthylester $C_{20}H_{26}O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 173)*. $[\alpha]_D^{20}$: —56,5° (in Chloroform; c = 5), —57,1° (in Chloroform; c = 2,5) (Hilditch, *Soc.* **99**, 233).

β-Naphthalinsulfonsäureanhydrid $C_{20}H_{14}O_5S_2 = (C_{10}H_7 \cdot SO_2)_2O$. *B.* Aus β-Naphthalinsulfonsäure durch Kochen mit überschüssigem Thionylchlorid (H. Meyer, Schlegl, *M.* **34**, 576). — Gelbliche Krystalle.

β-Naphthalinsulfochlorid $C_{10}H_7O_2ClS = C_{10}H_7 \cdot SO_2Cl$ *(S. 173)*. Löslich in 9,15 Tln. absol. Alkohol bei 18° (Fichter, Tamm, *B.* **43**, 3034). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkoh. Schwefelsäure bei 20° Thio-β-naphthol, β.β-Dinaphthyldisulfid und β-Naphthalinsulfinsäure.

β-Naphthalinsulfonyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{17}O_3NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus β-Naphthalinsulfochlorid durch Einw. von Trimethylamin in wäßr. Lösung (Vorländer, Nolte, *B.* **46**, 3228). — $2C_{13}H_{16}O_2SN \cdot Cl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

β-Naphthalin-sulfonsäure-[β-oxy-äthylamid] $C_{12}H_{13}O_3NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus β-Amino-äthylalkohol und β-Naphthalinsulfochlorid in Äther bei Gegenwart von Natronlauge (Fränkel, Cornelius, *B.* **51**, 1658). — Krystalle (aus Toluol). F: 86—87°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Petroläther.

β-Naphthalinsulfaminoessigsäureamid, β-Naphthalinsulfonyl-glycinamid $C_{12}H_{12}O_3N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus β-Naphthalinsulfochlorid und Glycinamid in Äther (Bergell, v. Wülfing, *H.* **64**, 361). — Krystalle (aus Alkohol). F: 176—178° (korr.).

N.N'-Di-[β-naphthalinsulfonyl-glycyl]-l-cystin $C_{30}H_{30}O_{10}N_4S_4 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus β-Naphthalinsulfochlorid und N.N'-Diglycyl-l-cystin in Äther bei Gegenwart von Natronlauge (Abderhalden, Wybert, *B.* **49**, 2470). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 200°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Essigester, schwer in Äther, sehr wenig in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: —91,8° (in 1n-Natronlauge; p = 0,7). — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure β-Naphthalinsulfonyl-glycin und teilweise racemisiertes l-Cystin.

N-β-Naphthalinsulfonyl-N-methyl-aminoessigsäure, β-Naphthalinsulfonyl-sarkosin $C_{13}H_{13}O_4NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 176)*. F: 169—171° (unkorr.) (Bergell, *H.* **99**, 158), 176° (Kossel, Edlbacher, *H.* **94**, 275). Leicht löslich in Aceton, sehr wenig in 96%igem Alkohol, Chloroform und kaltem Wasser, unlöslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol (B.).

N-β-Naphthalinsulfonyl-N-allyl-aminoessigsäure, β-Naphthalinsulfonyl-allylglycin $C_{15}H_{15}O_4NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Tafeln (aus Wasser). F: 131—132° (ALPERN, WEIZMANN, *Soc.* **99**, 87).

N.N'-Di-β-naphthalinsulfonyl-methylendiglycin $C_{25}H_{22}O_8N_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Methylendiglycin und β-Naphthalinsulfochlorid (LÖB, *Bio. Z.* **51**, 123). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 169—170°.

β-Naphthalinsulfonyl-iminodiessigsäuremonoamid $C_{14}H_{14}O_5N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Iminodiessigsäuremonoamid und β-Naphthalinsulfochlorid in alkal. Lösung (BERGELL, *H.* **99**, 157). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 202—204° (unkorr.) (Zers.). Schwer löslich in Chloroform und heißem Wasser, leichter in verd. Alkohol, unlöslich in Äther, Aceton und Benzol.

[β-Naphthalinsulfonyl]-d-alanin-äthylester $C_{15}H_{17}O_4NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 176)*. Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid Thio-β-naphthol (E. FISCHER, *B.* **48**, 98).

Opt. akt. [β-Naphthalinsulfonyl]-alaninamid $C_{13}H_{14}O_3N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Präparate verschiedener optischer Aktivität entstehen aus opt.-akt. Alaninamid (erhalten aus dem Hydrobromid des dl-Alaninamids durch Einw. von Nierenpreßsaft, Muskelpreßsaft oder Placentabrei) und β-Naphthalinsulfochlorid in Äther bei Gegenwart von Natronlauge (BERGELL, BRUGSCH, *H.* **67**, 100). — Krystalle. F: 230—233°.

[β-Naphthalinsulfonyl]-dl-alanin-amid $C_{13}H_{14}O_3N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 176)*. F: 218° (BERGELL, v. WÜLFING, *H.* **64**, 356).

In alkoholischer Lösung linksdrehende α-[β-Naphthalinsulfonylamino]-buttersäure $C_{14}H_{15}O_4NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus optisch-aktiver α-Aminobuttersäure von unbekannter Drehung (Ergw. Bd. III/IV, S. 502) durch Einw. von β-Naphthalinsulfochlorid in Äther bei Gegenwart von Natronlauge (KONDO, *Bio. Z.* **38**, 410). — Blättchen (aus Wasser). F: 103°. Dreht in alkoh. Lösung die Ebene des polarisierten Lichts nach links.

Inakt. α-[β-Naphthalinsulfonylamino]-buttersäure $C_{14}H_{15}O_4NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-α-Amino-buttersäure durch Einw. von β-Naphthalinsulfochlorid in Äther bei Gegenwart von Natronlauge (KONDO, *Bio. Z.* **38**, 411). — F: 148°.

Inakt. β-[β-Naphthalinsulfonylamino]-buttersäure $C_{14}H_{15}O_4NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-β-Amino-buttersäure und β-Naphthalinsulfochlorid in Äther bei Gegenwart von Natronlauge (E. FISCHER, SCHEIBLER, *A.* **383**, 343; *C.* **1911** II, 442). — Prismen (aus Wasser). F: 166—167° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Wasser.

γ-[β-Naphthalinsulfonylamino]-buttersäure $C_{14}H_{15}O_4NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 127—128° (unkorr.) (LÖB, *Bio. Z.* **60**, 169).

β-Naphthalinsulfonsäure-Derivat einer Aminovaleriansäure aus Thynnin oder Percin (Ergw. Bd. III/IV, S. 514) $C_{15}H_{17}O_4NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_5H_9O_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160° (KOSSEL, EDLBACHER, *H.* **88**, 187). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Aceton und Eisessig, sehr wenig löslich in Wasser.

In neutraler Lösung linksdrehende α-[β-Naphthalinsulfonylamino]-n-capronsäure $C_{16}H_{19}O_4NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus d-α-Amino-n-capronsäure und β-Naphthalinsulfochlorid in Äther bei Gegenwart von Natronlauge (ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **88**, 273). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 149° (unkorr.). Leicht löslich in absol. Alkohol und Äther, löslich in ca. 100 Tln. siedendem 20%igem Alkohol, fast unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —22,5° (Natriumsalz in wäßr. Lösung; p = 2).

In alkalischer Lösung linksdrehende α-[β-Naphthalinsulfonylamino]-isobutylessigsäure, [β-Naphthalinsulfonyl]-l-leucin $C_{16}H_{19}O_4NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 177)*. Dreht in wäßrig-alkoholischer, alkalischer Lösung die Ebene des polarisierten Lichts nach links (BERGELL, BRUGSCH, *H.* **67**, 100).

In alkalischer Lösung rechtsdrehendes α-[β-Naphthalinsulfonylamino]-isobutylessigsäureamid, [β-Naphthalinsulfonyl]-d-leucin-amid $C_{16}H_{20}O_3N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus d-Leucinamid und β-Naphthalinsulfochlorid in Äther bei Gegenwart von Natronlauge (BERGELL, v. WÜLFING, *H.* **64**, 365; B., BRUGSCH, *H.* **67**, 99). — Spieße (aus Alkohol). F: 204—205°. α_D: +2,4° (in wäßrig-alkoholischer Natronlauge; c = 2; l = 20 cm).

α-[β-Naphthalinsulfonylamino]-tert.-butyl-essigsäure $C_{16}H_{19}O_4NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus α-Amino-tert.-butyl-essigsäure und β-Naphthalinsulfochlorid in Äther bei Gegenwart von Natronlauge (KNOOP, LANDMANN, *H.* **89**, 158). — Nadelförmige Prismen (aus verd. Alkohol). F: 203°.

[α-(β-Naphthalinsulfonylamino)-pelargonyl]-glycin $C_{21}H_{28}O_5N_2S = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [$\alpha$-Amino-pelargonyl]-glycin und β-Naphthalinsulfochlorid in Natronlauge (HOPWOOD, WEIZMANN, *Soc.* **99**, 1579). — Prismen und Tafeln (aus Wasser). F: 203—206°.

[α-(β-Naphthalinsulfonylamino)-lauryl]-glycin $C_{24}H_{34}O_5N_2S = CH_3\cdot[CH_2]_9\cdot CH(NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [$\alpha$-Amino-lauryl]-glycin und β-Naphthalinsulfochlorid in alkal. Lösung (HOPWOOD, WEIZMANN, *Soc.* **99**, 573). — Tafeln (aus Wasser). F: 205° bis 207° (Zers.).

λ-[β-Naphthalinsulfonylamino]-laurinsäure $C_{22}H_{31}O_4NS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_{10}\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der λ-Amino-laurinsäure und β-Naphthalinsulfochlorid in Äther (LE SUEUR, WITHERS, *Soc.* **105**, 2818). — Flocken (aus verd. Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in heißem Äther, Aceton und Wasser, unlöslich in Petroläther.

Di-[β-naphthalinsulfonyl]-l-cystin $C_{26}H_{24}O_8N_2S_4 = [HO_2C\cdot CH(NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7)\cdot CH_2\cdot S-]_2$ *(S. 177)*. Leicht löslich in Aceton und Essigester, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr wenig in Äther, Petroläther und Wasser (ABDERHALDEN, WYBERT, *B.* **49**, 2469). $[\alpha]_D^{20}$: —82,9° (in 1n-Natronlauge; p = 2).

[β-Naphthalinsulfonyl]-d-glutaminsäure $C_{15}H_{15}O_6NS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Glutaminsäure, β-Naphthalinsulfochlorid und 3 Mol Natronlauge in Äther (BERGELL, *H.* **104**, 183). — Nadeln und Blätter (aus Wasser). F: 165° (unkorr.). Leicht löslich in Aceton, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Benzol.

[β-Naphthalinsulfonyl]-d-β-oxy-glutaminsäure $C_{15}H_{15}O_7NS = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-$\beta$-Oxy-glutaminsäure und β-Naphthalinsulfochlorid in Äther bei Gegenwart von Natronlauge (DAKIN, *Biochem. J.* **12**, 311). — Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Wasser. — $CuC_{15}H_{13}O_7NS$. Hellgrüne, amorphe Masse. Sehr wenig löslich in Wasser.

[β-Naphthalinsulfonyl]-taurin $C_{12}H_{13}O_5NS_2 = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus Taurin und β-Naphthalinsulfochlorid in Äther bei Gegenwart von Natronlauge (BERGELL, *H.* **97**, 260). — $NaC_{12}H_{12}O_5NS_2$. Perlmuttglänzende Blätter (aus 85%igem Alkohol). F: 247° (korr.). Löslich in der ca. 8-fachen Menge kalten Wassers, in der 40-fachen Menge siedenden Alkohols, löslich in Tetrachlorkohlenstoff, sehr wenig löslich in Äther, Benzol und Essigester. — $Ba(C_{12}H_{12}O_5NS_2)_2$. Blätter. Schwärzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 250°. In Wasser schwerer, in Alkohol leichter löslich als das Natriumsalz.

Di-[β-naphthalinsulfonyl]-d-arginin $C_{26}H_{26}O_6N_4S_2 = (C_{10}H_7\cdot SO_2)_2C_6H_{12}O_2N_4$ s. bei d-Arginin, Ergw. Bd. III/IV, S. 511.

Di-[β-naphthalinsulfonyl]-amin, Di-β-naphthalinsulfimid $C_{20}H_{15}O_4NS_2 = (C_{10}H_7\cdot SO_2)_2NH$. *B.* Aus β-Naphthalinsulfochlorid beim Schütteln mit Ammoniak-Lösung unter Zusatz von Alkali (EMBDEN, TACHAU, *Bio. Z.* **28**, 235). — Krystalle (aus Benzol). F: 180° bis 181° (korr.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Äther.

β-Naphthalinsulfonsäure-methylnitrosoamid, N-Nitroso-N-methyl-β-naphthalinsulfamid $C_{11}H_{10}O_3N_2S = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-$\beta$-naphthalinsulfamid durch Nitrosieren (BAYER & Co., D. R. P. 224388; *C.* **1910** II, 609; *Frdl.* **10**, 1216). — Gelbe Krystalle. F: 85°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Wasser. — Wirkt auf Phenole in Gegenwart von Alkali oder organischen Basen methylierend.

$\beta.\beta$-Dinaphthalinsulfhydroxamsäure, N.N-Di-β-naphthalinsulfonyl-hydroxylamin $C_{20}H_{15}O_5NS_2 = (C_{10}H_7\cdot SO_2)_2N\cdot OH$ *(S. 178)*. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol und Eisessig, weniger löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther (FICHTER, TAMM, *B.* **43**, 3034).

Substitutionsprodukte der β-Naphthalinsulfonsäure.

1-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid $C_{10}H_6O_2Cl_2S = C_{10}H_6Cl\cdot SO_2Cl$ *(S. 179)*. *B.* Aus [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 318) durch Einw. von Salpetersäure oder von Chlor in Eisessig (ZINCKE, EISMAYER, *B.* **51**, 757). — F: 84—85°.

4.8-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_3Cl_2S = C_{10}H_5Cl_2\cdot SO_3H$ *(S. 182)*. *B.* Aus 1.5-Dichlor-naphthalin und Schwefelsäuremonohydrat bei gewöhnlicher Temperatur (BASF, D. R. P. 229912; *C.* **1911** I, 358; *Frdl.* **10**, 175).

5.8-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_3Cl_2S = C_{10}H_5Cl_2\cdot SO_3H$ *(S. 183)*. *B.* Aus 1.4-Dichlor-naphthalin und Schwefelsäuremonohydrat bei gewöhnlicher Temperatur (BASF, D. R. P. 229912; *C.* **1911** I, 358; *Frdl.* **10**, 175).

5.8-Dibrom-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_3Br_2S = C_{10}H_5Br_2 \cdot SO_3H$ *(S. 184)*. — $Cu(C_{10}H_5O_3Br_2S)_2 + 4NH_3$. Rotviolett. Addition von Ammoniak bei tiefer Temperatur: EPHRAIM, *B.* **51**, 668. — $Ni(C_{10}H_5O_3Br_2S)_2 + 6NH_3$. Addition von Ammoniak bei tiefer Temperatur: E.

Derivat der β-Naphthalinthiosulfonsäure.

[2-β-Naphthalinsulfonyloxy-naphthyl-(1)]-[1-β-naphthalinsulfonylmercapto-naphthyl-(2)]-äther, Di-β-naphthalinsulfonyl-Derivat des „Iso-β-naphtholsulfids" $C_{40}H_{26}O_6S_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WARREN, SMILES, *Soc.* **1930**, 958. — *B.* Aus „Iso-β-naphtholsulfid" (Ergw. Bd. VI, S. 469) und β-Naphthalinsulfochlorid in wasserfreiem Pyridin (HINSBERG, *J. pr.* [2] **91**, 309). — Hellgelbe Krystalle mit 0,5 $C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). Sintert von ca. 85° an, F: 110° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und kaltem Eisessig.

$\cdot O \cdot O_2S \cdot C_{10}H_7$ — $S \cdot O_2S \cdot C_{10}H_7$

2. Sulfonsäuren $C_{12}H_{12}O_3S$.

1. ***1.6-Dimethyl-naphthalin-sulfonsäure-(4)*** $C_{12}H_{12}O_3S = (CH_3)_2C_{10}H_5 \cdot SO_3H$. *B.* Aus gereinigtem Steinkohlenteeröl (Fraktion vom Kp: 260—265°) durch Einw. von 98%iger Schwefelsäure bei 40—45° (WEISZGERBER, KRUBER, *B.* **52**, 348; Ges. f. Teerverwertung, D. R. P. 301079; *C.* **1917** II, 713; *Frdl.* **13**, 209). — Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit 60%iger Schwefelsäure auf 130—140° entsteht 1.6-Dimethyl-naphthalin. — $NaC_{12}H_{11}O_3S + H_2O$. Nadeln.

1.6-Dimethyl-naphthalin-sulfonsäure-(4)-amid $C_{12}H_{13}O_2NS = (CH_3)_2C_{10}H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 185° (unkorr.) (WEISZGERBER, KRUBER, *B.* **52**, 349; Ges. f. Teerverwertung, D. R. P. 301079; *C.* **1917** II, 713; *Frdl.* **13**, 209). Ziemlich schwer löslich in warmem Alkohol.

2. ***2.6-Dimethyl-naphthalin-sulfonsäure-(3)*** $C_{12}H_{12}O_3S = (CH_3)_2C_{10}H_5 \cdot SO_3H$. *B.* Aus gereinigtem Steinkohlenteeröl (Fraktion vom Kp: 260—265°) durch Einw. von 98%iger Schwefelsäure bei 135—140° (WEISZGERBER, KRUBER, *B.* **52**, 355; Ges. f. Teerverwertung, D. R. P. 301079; *C.* **1917** II, 713; *Frdl.* **13**, 209). Bei der Sulfurierung von 2.6-Dimethyl-naphthalin oberhalb 100° (W., K.). — Blätter (aus 20%iger Schwefelsäure). Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit 70%iger Schwefelsäure auf 190—200° entsteht 2.6-Dimethyl-naphthalin. — $NaC_{12}H_{11}O_3S + 5H_2O$. Blätter (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

2.6-Dimethyl-naphthalin-sulfonsäure-(3)-amid $C_{12}H_{13}O_2NS = (CH_3)_2C_{10}H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln (aus Eisessig). F: 265—266° (WEISZGERBER, KRUBER, *B.* **52**, 356). Schwer löslich in Alkohol.

3. ***2.6-Dimethyl-naphthalin-sulfonsäure-(4)*** $C_{12}H_{12}O_3S = (CH_3)_2C_{10}H_5 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-naphthalin und 98%iger Schwefelsäure bei einer 35—40° nicht übersteigenden Temperatur (WEISZGERBER, KRUBER, *B.* **52**, 358; Ges. f. Teerverwertung, D. R. P. 301079; *C.* **1917** II, 713; *Frdl.* **13**, 209). — Leichter löslich als 2.6-Dimethyl-naphthalin-sulfonsäure-(3). — Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit 78%iger Schwefelsäure auf 133—140° rasch 2.6-Dimethyl-naphthalin-sulfonsäure-(3), beim Erhitzen mit 70%-iger Schwefelsäure auf 133—140° quantitativ 2.6-Dimethyl-naphthalin.

2.6-Dimethyl-naphthalin-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_{12}H_{11}O_2ClS = (CH_3)_2C_{10}H_5 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 2.6-Dimethyl-naphthalin-sulfonsäure-(4) durch Einw. von Phosphorpentachlorid (WEISZGERBER, KRUBER, *B.* **52**, 359). — Prismen (aus Benzol). F: 105—107°.

2.6-Dimethyl-naphthalin-sulfonsäure-(4)-amid $C_{12}H_{13}O_2NS = (CH_3)_2C_{10}H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-naphthalin-sulfonsäure-(4)-chlorid durch Einw. von Ammoniak (WEISZGERBER, KRUBER, *B.* **52**, 359). — Blättchen (aus Eisessig). F: 207°. Leichter löslich als 2.6-Dimethyl-naphthalin-sulfonsäure-(3)-amid.

4. ***2.7-Dimethyl-naphthalin-sulfonsäure-(3)*** $C_{12}H_{12}O_3S = (CH_3)_2C_{10}H_5 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von 2.7-Dimethyl-naphthalin mit 98%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (WEISZGERBER, KRUBER, *B.* **52**, 366; Ges. f. Teerverwertung, D. R. P. 301079; *C.* **1917** II, 713; *Frdl.* **13**, 209). Gewinnung aus Steinkohlenteeröl: W., K., *B.* **52**, 355, 367. — Leichter löslich in 20%iger Schwefelsäure als 2.6-Dimethyl-naphthalin-sulfonsäure-(3). — Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf ca. 150—160° 2.7-Dimethyl-naphthalin. — $NaC_{12}H_{11}O_3S + H_2O(?)$. Nadeln oder Blätter. Schwer löslich.

2.7-Dimethyl-naphthalin-sulfonsäure-(3)-amid $C_{12}H_{13}O_2NS = (CH_3)_2C_{10}H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln. F: 197—198° (WEISZGERBER, KRUBER, *B.* **52**, 367).

4. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3S$.

1. Sulfonsäuren $C_{12}H_{10}O_3S$.

1. ***Diphenyl-sulfonsäure-(4)*** $C_{12}H_{10}O_3S = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ *(S. 192).* — $Nd(C_{12}H_9O_3S)_3 + 6H_2O$. Hellrote Krystalle (aus Wasser) (GRANT, JAMES, *Am. Soc.* **39**, 936).

2. ***Acenaphthen-sulfonsäure-(3)*** $C_{12}H_{10}O_3S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DZIEWOŃSKI, GALITZERÓWNA, KOCWA, *C.* **1926** II, 2816. — *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf Acenaphthen bei 115—120° (OLIVERI-MANDALÀ, *R. A. L.* [5] **21** I, 779). — Nadeln (aus Benzol). Sintert von 80° an; F: 87—89°. Löslich in Alkohol, Essigester und Wasser, schwer löslich in Äther, Benzol und Petroläther. Nimmt an der Luft 2 Mol Wasser auf. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig je nach den Reaktionsbedingungen Acenaphthenchinon-sulfonsäure-(3) oder Naphthalin-dicarbonsäure-(1.8)-sulfonsäure-(2). Bei der Destillation des Kaliumsalzes mit Kaliumferrocyanid entsteht Acenaphthylen. — $KC_{12}H_9O_3S$ (bei 130—140°). Krystalle (aus Wasser). — $Ba(C_{12}H_9O_3S)_2 + 0,5H_2O$. Nadeln (aus Wasser).

H_2C—CH_2 ... SO_3H

Acenaphthen-sulfonsäure-(3)-methylester $C_{13}H_{12}O_3S = C_{12}H_9 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der Acenaphthen-sulfonsäure-(3) mit Dimethylsulfat (OLIVERI-MANDALÀ, *R. A. L.* [5] **21** I, 781). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122—123°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol und Petroläther.

Acenaphthen-sulfonsäure-(3)-äthylester $C_{14}H_{14}O_3S = C_{12}H_9 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der Acenaphthen-sulfonsäure-(3) mit Diäthylsulfat (OLIVERI-MANDALÀ, *R. A. L.* [5] **21** I, 781). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 87—88°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in kaltem Petroläther.

3. ***Acenaphthen-sulfonsäure-(5)*** $C_{12}H_{10}O_3S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DZIEWOŃSKI, GALITZERÓWNA, KOCWA, *C.* **1926** II, 2816. — *B.* Aus Acenaphthen durch Einw. von Chlorsulfonsäure in Nitrobenzol bei 0—20° (KALLE & Co., D. R. P. 248994; *C.* **1912** II, 300; *Frdl.* **11**, 226). — Gibt beim Schmelzen mit Alkali Acenaphthylen. — Natriumsalz. Blättchen.

H_2C—CH_2 ... SO_3H

2. Sulfonsäuren $C_{13}H_{12}O_3S$.

1. ***Diphenylmethan-sulfonsäure-(4)*** $C_{13}H_{12}O_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ *(S. 193).* F: 94—96° (WEDEKIND, SCHENK, *B.* **44**, 201).

2. ***Diphenylmethan-α-sulfonsäure*** $C_{13}H_{12}O_3S = (C_6H_5)_2CH \cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen des Methylesters oder Äthylesters mit verd. Alkohol (STAUDINGER, PFENNINGER, *B.* **49**, 1950). Bei der Einw. von Schwefeldioxyd auf eine äther. Lösung von Diphenyldiazomethan in Gegenwart von Wasser (ST., PF.). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Benzol). F: 111° bis 112° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Methylester $C_{14}H_{14}O_3S = (C_6H_5)_2CH \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Lösung von Diphenyldiazomethan in absol. Methanol (STAUDINGER, PFENNINGER, *B.* **49**, 1950). — Krystalle (aus Benzol). F: 101°.

Äthylester $C_{15}H_{16}O_3S = (C_6H_5)_2CH \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Lösung von Diphenyldiazomethan in absol. Alkohol (STAUDINGER, PFENNINGER, *B.* **49**, 1950). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 71—72°.

5. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-16}O_3S$.

Stilben-sulfonsäure-(4) $C_{14}H_{12}O_3S = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$.

α (oder α')-Chlor-2'.4'-dinitro-stilben-sulfonsäure-(4) $C_{14}H_9O_7N_2ClS = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH:CCl \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ oder $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CCl:CH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Aus α(oder α')-Chlor-2.4-dinitro-stilben beim Erwärmen mit konzentrierter und etwas rauchender Schwefelsäure (PFEIFFER, *A.* **411**, 140). — Hellgelbe Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). — Beim Belichten der Lösung in wäßr. Pyridin mit Sonnenlicht entsteht 6-Nitro-2-[4-sulfo-phenyl]-isatogen (s. nebenst. Formel) (Syst. No. 3381).

$O_2N \cdot$ ... CO ... $C \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ ... N ... O

6. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-18}O_3S$.

1. Sulfonsäuren $C_{14}H_{10}O_3S$.

1. ***Anthracen-sulfonsäure-(1), Anthracen-α-sulfonsäure*** $C_{14}H_{10}O_3S = C_6H_4\begin{Bmatrix}CH\\CH\end{Bmatrix}C_6H_3\cdot SO_3H$ *(S. 194). B.* Aus Anthracen durch Einw. von Chlorsulfonsäure oder rauchender Schwefelsäure in Eisessig bei 95°, neben Anthracen-sulfonsäure-(2) (BAYER & Co., D. R. P. 251695; *C.* **1912** II, 1413; *Frdl.* **11**, 537).

2. ***Anthracen-sulfonsäure-(2), Anthracen-β-sulfonsäure*** $C_{14}H_{10}O_3S = C_6H_4\begin{Bmatrix}CH\\CH\end{Bmatrix}C_6H_3\cdot SO_3H$ *(S. 194). B.* s. bei Anthracen-sulfonsäure-(1). — Gibt beim Erhitzen mit Natriumchlorat und Salzsäure auf 100° 2-Chlor-anthrachinon (BASF, D. R. P. 228876; *C.* **1911** I, 102; *Frdl.* **10**, 577).

9.10-Dichlor-anthracen-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_8O_3Cl_2S = C_6H_4\begin{Bmatrix}CCl\\CCl\end{Bmatrix}C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Aus 9.10-Dichlor-anthracen bei der Einw. von Chlorsulfonsäure in Chloroform bei 40° oder in Schwefelsäuremonohydrat bei 30° (BASF, D. R. P. 260562; *C.* **1913** II, 104; *Frdl.* **11**, 537) oder bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure von 20% SO_3-Gehalt in Nitrobenzol oder Benzolsulfochlorid bei Temperaturen unterhalb 50° (Höchster Farbw., D. R. P. 292590; *C.* **1916** II, 208; *Frdl.* **13**, 381). — Gelbes Pulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser; die wäßr. Lösung fluoresciert blau (BASF). — Gibt beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak und Kupferoxyd oder Braunstein im Autoklaven auf 200° 2-Amino-anthrachinon (BASF, D. R. P. 288996; *C.* **1916** I, 84; *Frdl.* **12**, 412). — Natriumsalz. Schwach gelbliche Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser; die wäßr. Lösung fluoresciert blau (Höchster Farbw.).

9.10-Dibrom-anthracen-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_8O_3Br_2S = C_6H_4\begin{Bmatrix}CBr\\CBr\end{Bmatrix}C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Aus 9.10-Dibrom-anthracen durch Einw. von Chlorsulfonsäure in Chloroform bei 40° (BASF, D. R. P. 260562; *C.* **1913** II, 104; *Frdl.* **11**, 537) oder von rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) in Nitrobenzol bei 10—15° (Höchster Farbw., D. R. P. 292590; *C.* **1916** II, 208; *Frdl.* **13**, 381).

3. ***Phenanthren-sulfonsäure-(2)*** $C_{14}H_{10}O_3S$ = [Strukturformel] $\cdot SO_3H$ *(S. 195). B.* Aus Phenanthren-sulfonsäure-(2)-chlorid durch Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 130—135° (SANDQVIST, *A.* **379**, 79). Das Ammoniumsalz entsteht aus dem Ammoniumsalz der Phenanthren-sulfonsäure-(9) beim Erhitzen auf 250—260° (S., *A.* **392**, 87). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Benzol). F: ca. 150°. Löslich in Toluol und Nitrobenzol in der Siedehitze, schwer löslich in siedendem Benzol. — $NH_4C_{14}H_9O_3S$ (bei 100°). 0,37 g lösen sich in 100 g Wasser von 20° (S., *A.* **379**, 83). — $NaC_{14}H_9O_3S + 0,5H_2O$. Blätter oder Nadeln. 0,42 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20° (S., *A.* **379**, 83). — $KC_{14}H_9O_3S + 0,5H_2O$. Nadeln oder Blätter. 0,273 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20°; die siedende gesättigte Lösung enthält 7,3 g auf 100 g Wasser (S., *A.* **379**, 82). — Kupfersalz. Blaugrüne krystallwasserhaltige Krystalle. 0,25 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20° (S., *A.* **379**, 85). — $AgC_{14}H_9O_3S$. Krystalle. 0,099 g lösen sich in 100 g Wasser von 20° (S., *A.* **379**, 85). — $Mg(C_{14}H_9O_3S)_2 + 6H_2O$. Blätter. 0,051 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20° (S., *A.* **379**, 83). — $Ca(C_{14}H_9O_3S)_2$. Krystalle. 0,024 g lösen sich in 100 g Wasser von 20° (S., *A.* **379**, 83). — $Ba(C_{14}H_9O_3S)_2 + 0,5H_2O$. Krystalle. 0,016 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20° (S., *A.* **379**, 83). — $Zn(C_{14}H_9O_3S)_2 + 6H_2O$. Blätter. 0,083 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20° (S., *A.* **379**, 84). — $Pb(C_{14}H_9O_3S)_2 + 1H_2O$. Zum Wassergehalt vgl. S., *A.* **379**, 84; PSCHORR, *B.* **34**, 4004. 0,014 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20° (S.). — $Fe(C_{14}H_9O_3S)_2 + 5H_2O$. Blätter. 0,044 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20° (S., *A.* **379**, 84).

Methylester $C_{15}H_{12}O_3S = C_{14}H_9\cdot SO_3\cdot CH_3$ *(S. 196). B.* Aus Phenanthren-sulfonsäure-(2)-chlorid durch Einw. von Methanol (SANDQVIST, *A.* **379**, 87). — Ist polymorph. Die am höchsten schmelzende Modifikation schmilzt bei 101,5°. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig Phenanthrenchinon-sulfonsäure-(2)-methylester.

Äthylester $C_{16}H_{14}O_3S = C_{14}H_9\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenanthren-sulfonsäure-(2)-chlorid durch Einw. von Alkohol (SANDQVIST, *A.* **379**, 89). — Gelblichbraune Blätter (aus Alkohol). F: 88,5°.

Chlorid $C_{14}H_9O_2ClS = C_{14}H_9 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Phenanthren-sulfonsäure-(2) und Phosphorpentachlorid (SANDQVIST, *A.* **379**, 85). — Blätter (aus Eisessig). F: 156°. 1 g löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 200 cm³ Äther oder 23 cm³ Chloroform. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf ca. 130° Phenanthren-sulfonsäure-(2). Beim Erhitzen mit Wasser auf 260—280° entsteht Phenanthren. Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig Phenanthrenchinon-sulfonsäure-(2)-chlorid.

Amid $C_{14}H_{11}O_2NS = C_{14}H_9 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus Phenanthren-sulfonsäure-(2)-chlorid durch Einw. von konz. Ammoniak in Benzol (SANDQVIST, *A.* **379**, 86). — Blätter (aus Alkohol). F: 253—254°.

4. ***Phenanthren-sulfonsäure-(3)***, „α-Phenanthrensulfonsäure" $C_{14}H_{10}O_3S$, s. nebenstehende Formel (*S. 196*). *B.* Aus 9-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3) durch Reduktion mit Zinkstaub und wäßr. Ammoniak auf dem Wasserbad (SANDQVIST, *A.* **398**, 136). — Das Kaliumsalz liefert bei der Einw. von Chlorwasser das Kaliumsalz der 10-Chlor-phenanthren-sulfonsäure-(3) (S., HAGELIN; *B.* **51**, 1523; S., *B.* **53**, 169), bei der Einw. von Bromwasser das Kaliumsalz der 10-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3) und eine schwarzrote Substanz, aus der beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° eine Verbindung $C_{28}H_{16}O_2$ (grünlichgelbe Flocken; F: 280—290°) entsteht (S., *A.* **417**, 4, 15; *C.* **1918** II, 1030; *B.* **53**, 169).

SO_3H

Phenanthren-sulfonsäure-(3)-chlorid $C_{14}H_9O_2ClS = C_{14}H_9 \cdot SO_2Cl$ (*S. 196*). Wird durch CrO_3 in siedendem Eisessig zu Phenanthrenchinon-sulfonsäure-(3)-chlorid oxydiert (SANDQVIST, *A.* **398**, 135). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedender schwefelsaurer Lösung 3-Mercapto-phenanthren (FIELD, *Soc.* **107**, 1214).

9-Chlor-phenanthren-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_9O_3ClS = C_{14}H_8Cl \cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. SANDQVIST, *B.* **53**, 169. — *B.* Aus 9-Chlor-phenanthren durch Erwärmen mit 96—97%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (S., HAGELIN, *B.* **51**, 1522; vgl. S., *A.* **417**, 33). Aus 9-Chlor-phenanthren-sulfonsäure-(3)-chlorid durch Erhitzen mit Wasser auf ca. 145° (S., *A.* **417**, 20; *C.* **1918** II, 1031). — Krystallpulver mit $3H_2O$. Schmeckt erst sauer und adstringierend, dann süß. Verliert ca. 1 H_2O über Schwefelsäure, wird bei 182° wasserfrei. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 206—207° (S., *A.* **417**, 23; *C.* **1918** II, 1031). Anisotropie wäßr. Lösungen: S., *A.* **417**, 21; *C.* **1918** II, 1031. — $NH_4C_{14}H_8O_3ClS + H_2O$. Tafeln. 0,442 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20° (S., *A.* **417**, 24; *C.* **1918** II, 1031). — $NaC_{14}H_8O_3ClS + H_2O$. Nadeln. 0,263 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20° (S.). — $KC_{14}H_8O_3ClS + H_2O$. Nadeln. 0,248 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20° (S.). — $Cu(C_{14}H_8O_3ClS)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Das wasserfreie Salz ist gelblichbraun. 0,010 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20° (S.). — $Ca(C_{14}H_8O_3ClS)_2 + 4H_2O$. Amorph. 0,015 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20° (S.). — $Ba(C_{14}H_8O_3ClS)_2 + 2,5H_2O$. Nadeln. 0,010 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20° (S.).

9-Chlor-phenanthren-sulfonsäure-(3)-methylester $C_{15}H_{11}O_3ClS = C_{14}H_8Cl \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Kaliumsalzes der 9-Chlor-phenanthren-sulfonsäure-(3) mit Dimethylsulfat (SANDQVIST, *A.* **417**, 26; *C.* **1918** II, 1031). — Gelbliche Blätter oder Prismen (aus Benzol + Methanol). F: 172—172,5°.

9-Chlor-phenanthren-sulfonsäure-(3)-äthylester $C_{16}H_{13}O_3ClS = C_{14}H_8Cl \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 9-Chlor-phenanthren-sulfonsäure-(3) durch Kochen mit Diäthylsulfat (SANDQVIST, *A.* **417**, 26; *C.* **1918** II, 1031). — Blätter oder Prismen. F: 182,5—183°.

9-Chlor-phenanthren-sulfonsäure-(3)-chlorid $C_{14}H_8O_2Cl_2S = C_{14}H_8Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 9-Chlor-phenanthren-sulfonsäure-(3) durch Einw. von Phosphorpentachlorid (SANDQVIST, *A.* **417**, 27; *C.* **1918** II, 1031). Aus 9-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3)-chlorid durch Einw. von Phosphorpentachlorid (S.). — Gelbliche Prismen (aus Benzol). F: 196—197°. — Liefert bei vorsichtigem Erhitzen mit Phosphorpentachlorid 3.9-Dichlor-phenanthren (S., HAGELIN, *B.* **51**, 1522).

9-Chlor-phenanthren-sulfonsäure-(3)-amid $C_{14}H_{10}O_2NClS = C_{14}H_8Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 9-Chlor-phenanthren-sulfonsäure-(3)-chlorid durch Schütteln mit konz. Ammoniak in Benzol (SANDQVIST, *A.* **417**, 29; *C.* **1918** II, 1032). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 281—282°.

10-Chlor-phenanthren-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_9O_3ClS = C_{14}H_8Cl \cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. SANDQVIST, *B.* **53**, 169. — *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus dem Kaliumsalz der Phenanthren-sulfonsäure-(3) durch Einw. von Chlorwasser (S., HAGELIN, *B.* **51**, 1523). Aus 10-Chlor-phenanthren-sulfonsäure-(3)-chlorid durch Erhitzen mit Wasser auf 140—150° (S., H.). — Sauer und bitter schmeckende Krystalle mit ca. 2,5 H_2O. Schmilzt wasserfrei bei 207° (S., H.). Anisotropie wäßr. Lösungen: S., H. — Kaliumsalz. Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser.

10-Chlor-phenanthren-sulfonsäure-(3)-chlorid $C_{14}H_8O_2Cl_2S = C_{14}H_8Cl \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 10-Chlor-phenanthren-sulfonsäure-(3) durch Einw. von Phosphorpentachlorid (SANDQVIST, HAGELIN, *B.* **51**, 1524). — Graue Blätter (aus Benzol). F: 171°. — Liefert bei vorsichtigem Erhitzen mit Phosphorpentachlorid 3.10-Dichlor-phenanthren.

9-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_9O_3BrS = C_{14}H_8Br \cdot SO_3H$ *(S. 197)*. *B.* Aus 9-Brom-phenanthren durch Erhitzen mit 96—97%iger Schwefelsäure zuerst auf 100°, dann auf 150—155° (SANDQVIST, *A.* **398**, 127; *C.* **1917** I, 1097). Aus 9-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3)-chlorid durch Erhitzen mit Wasser auf 130—135° (S.). — Zuerst sauer und bitter, dann süßlich schmeckende Krystalle (aus Benzol). Die an der Luft beständige Säure enthält 3 Mol H_2O und schmilzt bei 162,5—164,5°; die wasserfreie Säure schmilzt bei 200° bis 201,5° (S., *A.* **398**, 128). Leicht löslich in Wasser; die Lösung in Salzsäure schäumt; Löslichkeit in Salzsäure und Schwefelsäure verschiedener Konzentration: S., *C.* **1915** I, 676. Leicht löslich in Alkohol unter Zersetzung (LEHMANN, *Ann. Phys.* [4] **55**, 81). Anisotropie wäßr. Lösungen: S., *C.* **1917** I, 1097; *B.* **48**, 2054; L. Viscosität und elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei verschiedenen Temperaturen; die Viscosität wird durch Mineralsäuren stark erhöht (S., *A.* **398**, 128; *C.* **1915** I, 676; **1917** I, 1097). Elektrische Leitfähigkeit salzsaurer Lösungen bei verschiedenen Temperaturen: S., *C.* **1915** I, 676; **1917** I, 1098. Leitfähigkeit der wäßr. Lösungen des Natriumsalzes bei 18°: S., *C.* **1917** I, 1098. — Liefert beim Belichten der salzsauren Lösung 10'-Brom-diphenanthryl-(9.9')-disulfonsäure-(3.6') (?) (S. 52) und andere Produkte (S., *C.* **1918** II, 1032). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und wäßr. Ammoniak auf dem Wasserbad entsteht Phenanthren-sulfonsäure-(3) (S., *A.* **398**, 136). Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen mit Natriumsulfit und Wasser auf 260—270° Phenanthren-disulfonsäure-(3.9) (S., *B.* **50**, 775). — $NH_4C_{14}H_8O_3BrS + H_2O$. Nadeln. 0,327 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 19,5° (S., *A.* **398**, 130). — $NaC_{14}H_8O_3BrS + 1,5 H_2O$ (?). Nadeln. 0,142 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 19,5° (S., *A.* **398**, 130). — $KC_{14}H_8O_3BrS + H_2O$. Nadeln oder Blätter. 0,163 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 19,5°, 3,66 g in 100 g Wasser von 100° (S., *A.* **398**, 130). — $Cu(C_{14}H_8O_3BrS)_2 + 4H_2O$. Farblose Nadeln oder Blätter. Das wasserfreie Salz ist gelbbraun (S., *A.* **398**, 132). — $Ca(C_{14}H_8O_3BrS)_2 + 4H_2O$. Krystalle (S., *A.* **398**, 131). — $Ba(C_{14}H_8O_3BrS)_2 + 2,5H_2O$. Nadeln (S., *A.* **398**, 131).

9-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3)-methylester $C_{15}H_{11}O_3BrS = C_{14}H_8Br \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 9-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3) durch Kochen mit Dimethylsulfat (SANDQVIST, *A.* **398**, 132). — Nadeln (aus Benzol + Methanol oder aus Eisessig). F: 172,5—173°. Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in Methanol. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in siedendem Eisessig Phenanthrenchinon-sulfonsäure-(3)-methylester (S., *A.* **398**, 136).

9-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3)-äthylester $C_{16}H_{13}O_3BrS = C_{14}H_8Br \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 9-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3) durch Kochen mit Diäthylsulfat (SANDQVIST, *A.* **398**, 132). Aus 9-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3)-chlorid durch Einw. von Alkohol (S.). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 173—173,3°.

9-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3)-chlorid $C_{14}H_8O_2ClBrS = C_{14}H_8Br \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 9-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3) durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 170—180° (SANDQVIST, *A.* **398**, 133). — Nadeln oder Blätter (aus Benzol oder Eisessig). F: 185,5—186,5° (S., *C.* **1915** I, 676). — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in siedendem Eisessig Phenanthrenchinon-sulfonsäure-(3)-chlorid (S., *A.* **398**, 135). Liefert bei der Einw. von Phosphorpentachlorid 9-Chlor-phenanthrensulfonsäure-(3)-chlorid (S., *A.* **417**, 27; *C.* **1918** II, 1031).

9-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3)-bromid $C_{14}H_8O_2Br_2S = C_{14}H_8Br \cdot SO_2Br$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 9-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3) durch Schütteln mit Phosphorpentabromid (SANDQVIST, *B.* **53**, 170). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 202—203° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentabromid 3.9-Dibrom-phenanthren.

9-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3)-amid $C_{14}H_{10}O_2NBrS = C_{14}H_8Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 9-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3)-chlorid durch Erwärmen mit konz. Ammoniak in Benzol auf dem Wasserbad (SANDQVIST, *A.* **398**, 134). — Nadeln (aus Alkohol). F: 280° bis 281°.

10-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_9O_3BrS = C_{14}H_8Br \cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. SANDQVIST, *B.* **53**, 169. — *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus dem Kaliumsalz der Phenanthren-sulfonsäure-(3) durch Einw. von Bromwasser (S., *A.* **417**, 4; *C.* **1918** II, 1030). Aus 10-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3)-chlorid durch Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 140—150° (S.). — Adstringierend und säuerlich schmeckende amorphe Masse. Die an der Luft beständige Säure enthält 4 Mol H_2O. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 223°. 100 g

Wasser lösen bei 15° mehr als 10 g Säure. Weniger löslich in verd. Salzsäure als 9-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3); die Lösung in verd. Salzsäure läßt sich leicht übersättigen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Die Lösungen fluorescieren gelb und schäumen. — $NH_4C_{14}H_8O_3BrS + H_2O$. Nadeln. 0,383 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20° (S., *A.* **417**, 10; *C.* **1918** II, 1030). — $NaC_{14}H_8O_3BrS + H_2O$. 0,130 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20°. — $KC_{14}H_8O_3BrS + H_2O$. Nadeln(?). 0,125 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20°, 2,51 g in 100 g Wasser von 100°. — $Cu(C_{14}H_8O_3BrS) + 4H_2O$. Nadeln. 0,009 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20° (S.). — $Ca(C_{14}H_8O_3BrS)_2 + 2{,}5H_2O$(?). Nadeln. 0,009 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20°. — $Ba(C_{14}H_8O_3BrS)_2 + 2H_2O$. Nadeln. 0,002 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20° (S.).

10-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3)-methylester $C_{15}H_{11}O_3BrS = C_{14}H_8Br \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 10-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3) durch Kochen mit Dimethylsulfat (SANDQVIST, *A.* **417**, 11; *C.* **1918** II, 1030). — Nadeln (aus Methanol + Benzol). F: 158°. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in warmem Eisessig Phenanthrenchinon-sulfonsäure-(3)-methylester.

10-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3)-äthylester $C_{16}H_{13}O_3BrS = C_{14}H_8Br \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 10-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3) durch Kochen mit Diäthylsulfat (SANDQVIST, *A.* **417**, 12; *C.* **1918** II, 1031). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 143,5° bezw. 134°.

10-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3)-chlorid $C_{14}H_8O_2ClBrS = C_{14}H_8Br \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 10-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3) durch kurzes Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf 200° (SANDQVIST, *A.* **417**, 13; *C.* **1918** II, 1031). — Gelbliche Prismen (aus Benzol). F: 199—199,5°.

10-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3)-amid $C_{14}H_{10}O_2NBrS = C_{14}H_8Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 10-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3)-chlorid durch Einw. von konz. Ammoniak in Benzol (SANDQVIST, *A.* **417**, 14; *C.* **1918** II, 1031). — Nadeln (aus Eisessig). F: 266,5°.

5. ***Phenanthren-sulfonsäure-(9)***, „β-Phenanthrensulfonsäure" $C_{14}H_{10}O_3S$, s. nebenstehende Formel (*S. 197*). *B.* Aus Phenanthren durch Einw. von 1,5 Tln. konz. Schwefelsäure, die im Lauf mehrerer Wochen zugefügt wird, bei Zimmertemperatur neben Isomeren (SANDQVIST, *A.* **392**, 77; *C.* **1912** II, 2099, 2100). Aus 9-Brom-phenanthren durch Erhitzen mit Natriumsulfit und Wasser im Rohr auf 330—340° (S.). Aus Phenanthren-sulfonsäure-(9)-chlorid durch Erhitzen mit Wasser auf 130—140° (S.). — Sauer und adstringierend schmeckende Blätter und Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser oder Benzol). Schmilzt wasserhaltig bei 134°, wasserfrei bei 174°. Die wasserfreie Säure nimmt an der Luft wieder 2 Mol Wasser auf. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Benzol. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 18°: S., *A.* **392**, 80. — Das Ammoniumsalz gibt beim Schmelzen Phenanthren, das Ammoniumsalz der Phenanthren-sulfonsäure-(2) und das Diammoniumsalz einer Phenanthren-disulfonsäure-(x.x) (S., *A.* **392**, 88). — $NH_4C_{14}H_9O_3S + 1{,}5H_2O$. Nadeln und Blätter. 4,41 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20° (S., *A.* **392**, 82; *C.* **1912** II, 2100). — $NaC_{14}H_9O_3S + 2H_2O$. Blätter. 1,63 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20°. — $KC_{14}H_9O_3S + H_2O$. Krystallwassergehalt: S.; vgl. WERNER, *A.* **321**, 270. Blätter. 0,84 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20°, 18,5 g in 100 g Wasser von 100° (S.). — $Cu(C_{14}H_9O_3S)_2 + 4H_2O$. Grünliche Tafeln. Das wasserfreie Salz ist gelb. 0,26 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20° (S.). — $AgC_{14}H_9O_3S$. Blätter. Schmilzt oberhalb 300°. 0,52 g lösen sich in 100 g Wasser von 20° (S.). — $Mg(C_{14}H_9O_3S)_2 + 5H_2O$. Blätter. 0,22 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20° (S.). — $Ca(C_{14}H_9O_3S)_2 + 2H_2O$. Blätter oder Nadeln. 0,30 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20° (S.). — $Ba(C_{14}H_9O_3S)_2 + 3H_2O$. Krystallwassergehalt: S.; vgl. W., *A.* **321**, 270. Blätter. 0,13 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20° (S.). — $Zn(C_{14}H_9O_3S)_2 + 6H_2O$. Blätter und Tafeln. 0,15 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20° (S.). — $Pb(C_{14}H_9O_3S)_2 + 4H_2O$. Nadelförmige Blätter. 0,14 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20° (S.). — $Fe(C_{14}H_9O_3S)_2 + 6H_2O$. Blätter. 0,16 g wasserfreies Salz lösen sich in 100 g Wasser von 20° (S.).

SO_3H

Phenanthren-sulfonsäure-(9)-methylester $C_{15}H_{12}O_3S = C_{14}H_9 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Phenanthren-sulfonsäure-(9) durch Kochen mit Dimethylsulfat (SANDQVIST, *A.* **392**, 86). — Blätter und Prismen (aus Methanol). F: 106°.

Phenanthren-sulfonsäure-(9)-äthylester $C_{16}H_{14}O_3S = C_{14}H_9 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Phenanthren-sulfonsäure-(9) durch Kochen mit Diäthylsulfat (SANDQVIST, *A.* **392**, 87). — Krystalle (aus Alkohol). F: 108°.

Phenanthren-sulfonsäure-(9)-chlorid $C_{14}H_9O_2ClS = C_{14}H_9 \cdot SO_2Cl$ *(S. 197)*. F: 127° (SANDQVIST, *A.* **392**, 85). — Wird durch Erhitzen mit Wasser auf 130° vorwiegend zu Phenanthren-sulfonsäure-(9) hydrolysiert, durch Erhitzen mit Wasser auf 230° unter Bildung von Phenanthren zersetzt.

Phenanthren-sulfonsäure-(9)-amid $C_{14}H_{11}O_2NS = C_{14}H_9 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus Phenanthren-sulfonsäure-(9)-chlorid durch Einw. von konz. Ammoniak in Benzol (SANDQVIST, *A.* **392**, 86). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 193,5°.

B. Disulfonsäuren.

1. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6S_2$.

1. Disulfonsäuren $C_6H_6O_6S_2$.

1. ***Benzol-disulfonsäure-(1.2), o-Benzoldisulfonsäure*** $C_6H_6O_6S_2 = C_6H_4(SO_3H)_2$ *(S. 198)*. *B.* Man diazotiert Anilin-sulfonsäure-(2), setzt die entstandene Diazoniumverbindung mit xanthogensaurem Kalium um, erwärmt das Reaktionsprodukt auf 70° und oxydiert das entstandene Kaliumsalz des Äthylxanthogensäure-[2-sulfo-phenylesters] (POLAK, *R.* **29**, 420) oder das Natriumsalz der daraus durch Verseifung hervorgegangenen Thiophenol-sulfonsäure-(2) (DRUSHEL, FELTY, *C.* **1918** I, 1016) mit Permanganat. — Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: DR., F. Beschleunigende Wirkung auf die Rohrzucker-Inversion bei 25°: ARMSTRONG, WORLEY, *C.* **1914** I, 1987; auf die Verseifung von Äthylacetat bei 25°: DR., F. — $BaC_6H_4O_6S_2 + 3H_2O$. Blättchen (aus Wasser). 100 cm³ Wasser lösen bei 25° 0,20 g (P.).

Dichlorid $C_6H_4O_4Cl_2S_2 = C_6H_4(SO_2Cl)_2$ *(S. 198)*. Monoklin prismatisch (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2000; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 340). F: 142° (POLAK, *R.* **29**, 427). — Bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure oder mit Zink und alkoh. Salzsäure entsteht Dithiobrenzcatechin (POLLAK, *M.* **34**, 1676, 1679).

2. ***Benzol-disulfonsäure-(1.3), m-Benzoldisulfonsäure*** $C_6H_6O_6S_2 = C_6H_4(SO_3H)_2$ *(S. 199)*. *B.* Man diazotiert Anilin-sulfonsäure-(3), setzt die entstandene Diazoniumverbindung mit xanthogensaurem Kalium um, erwärmt das Reaktionsgemisch auf 70° und oxydiert das entstandene Kaliumsalz des Äthylxanthogensäure-[3-sulfo-phenylesters] mit Kaliumpermanganat (POLAK, *R.* **29**, 423). Über die Ausbeuten beim Sulfurieren von benzolsulfonsaurem Barium unter verschiedenen Bedingungen s. P., *R.* **29**, 443. m-Benzoldisulfonsäure entsteht in 60—70%iger Ausbeute bei stundenlangem Erhitzen von p-Benzoldisulfonsäure mit konz. Schwefelsäure und etwas Quecksilber auf 240—250° (BEHREND, MERTELSMANN, *A.* **378**, 359; vgl. a. P., *R.* **29**, 444). — Capillarer Aufstieg der wäßr. Lösung in Filtrierpapier: SKRAUP, KRAUSE, v. BIEHLER, *M.* **31**, 762. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: DRUSHEL, FELTY, *C.* **1918** I, 1016. Beschleunigende Wirkung auf die Rohrzucker-Inversion bei 25°: ARMSTRONG, WORLEY, *C.* **1914** I, 1987; auf die Verseifung von Äthylacetat bei 25°: DR., F. — m-Benzoldisulfonsäure lagert sich beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Quecksilber auf 240—250° zu etwa $^1/_3$ in p-Benzoldisulfonsäure um; die Umwandlung ist umkehrbar und findet bei Abwesenheit von Quecksilber äußerst langsam statt (BE., M., *A.* **378**, 357; vgl. a. P., *R.* **29**, 444). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit 1,8 Tln. konz. Schwefelsäure auf 240—250° erhält man Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5) (BE., M., *A.* **378**, 362). m-Benzoldisulfonsäure gibt bei längerem Erhitzen mit verd. Natronlauge oder Kalkmilch unter Druck Phenol-sulfonsäure-(3) (WILLSON, K. H. MEYER, *B.* **47**, 3162.). — Natriumsalz. 100 g Wasser lösen bei 27,5° 70 g wasserfreies Natriumsalz (BE., M., *A.* **378**, 361).

Dichlorid $C_6H_4O_4Cl_2S_2 = C_6H_4(SO_2Cl)_2$ *(S. 200)*. *B.* Entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Dithioresorcin in Eisessig oder in eine Suspension der Verbindung $C_{12}H_8S_4$ (s. bei Dithioresorcin; Ergw. Bd. VI, S. 408) in Eisessig (ZINCKE, KRÜGER, *B.* **45**, 3472). — Krystallographisches: ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2000. F: 63,5° (Z., KR.), 63° (POLAK, *R.* **29**, 427); E: 60° (P.). Thermische Analyse des Systems mit p-Benzoldisulfonsäuredichlorid: P., *R.* **29**, 428. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure Dithioresorcin, die Verbindung $C_{12}H_8S_4$ und andere Produkte (Z., KR., *B.* **45**, 3468; vgl. a. BOURGEOIS, *R.* **18**, 445). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkoh. Schwefelsäure an einer Bleikathode Dithioresorcin, m-Benzoldisulfonsäure und eine geringe Menge der Verbindung $C_{12}H_8S_4$ (FICHTER, TAMM, *B.* **43**, 3035).

Diamid $C_6H_8O_4N_2S_2 = C_6H_4(SO_2 \cdot NH_2)_2$ *(S. 200)*. Rhombisch bipyramidal (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2000; vgl. a. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 341). Bei Zimmertemperatur lösen 100 cm³ Wasser 0,16 g, 100 cm³ Alkohol 1,2 g, 100 cm³ Aceton 4,1 g, 100 cm³ Eisessig 0,21 g; fast unlöslich in Chloroform, Ligroin und Benzol (MAARSE, *R.* **33**, 219).

4-Chlor-benzol-disulfonsäure-(1.3) $C_6H_5O_6ClS_2 = C_6H_3Cl(SO_3H)_2$. *B.* Man diazotiert Anilin-disulfonsäure-(2.4) in salzsaurer Lösung und behandelt das Reaktionsgemisch mit Kupferpulver (OLIVIER, *R.* **37**, 311; **38**, 352). Beim Erhitzen von 4-Chlor-benzolsulfonsäure-(1)-chlorid mit Schwefelsäuremonohydrat auf 160—180° (Höchster Farbw., D. R. P. 260563; *C.* **1913** II, 104; *Frdl.* **11**, 141; vgl. O., *R.* **38**, 356). — Das Bariumsalz geht beim Erhitzen mit schwach rauchender Schwefelsäure auf 300° teilweise in 5-Chlor-benzol-disulfonsäure-(1.3) über (O., *R.* **38**, 354). — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser (H. F.). — $K_2C_6H_3O_6ClS_2 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (O.). — $BaC_6H_3O_6ClS_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (O.).

Dichlorid $C_6H_3O_4Cl_3S_2 = C_6H_3Cl(SO_2Cl)_2$. *B.* Man behandelt das Kaliumsalz der 4-Chlor-benzol-disulfonsäure-(1.3) mit Phosphorpentachlorid (OLIVIER, *R.* **38**, 353). Man erhitzt ein Alkalisalz der Phenol-disulfonsäure-(2.4) mit Phosphorpentachlorid auf 140—150° (POLLAK, v. FIEDLER, ROTH, *M.* **39**, 193). — Nadeln (aus Äther oder Ligroin). F: 87—88° (P., v. F., R.), 90,5° (O.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform (O.), Ligroin (P., v. F., R.), löslich in Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser (O.).

Diamid $C_6H_7O_4N_2ClS_2 = C_6H_3Cl(SO_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Dichlorid (OLIVIER, *R.* **37**, 311). — Asbestartige Krystalle (aus Wasser). F: 217—219°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Wird durch Kochen mit verd. Lauge oder Säure nicht zersetzt (O., *R.* **38**, 353).

5-Chlor-benzol-disulfonsäure-(1.3) $C_6H_5O_6ClS_2 = C_6H_3Cl(SO_3H)_2$. *B.* Man erhitzt Chlorbenzol oder 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1) mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) oder mit konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd auf 300° (OLIVIER, *R.* **37**, 307). Beim Erhitzen des Bariumsalzes der 4-Chlor-benzol-disulfonsäure-(1.3) mit schwach rauchender Schwefelsäure auf 300° unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit (O., *R.* **38**, 354). — Hygroskopische, wasserhaltige Krystalle. Zersetzt sich bei 100° (O., *R.* **37**, 311). — Ammoniumsalz. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in heißem Alkohol. — $K_2C_6H_3O_6ClS_2 + aq$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $BaC_6H_3O_6ClS_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Dichlorid $C_6H_3O_4Cl_3S_2 = C_6H_3Cl(SO_2Cl)_2$. *B.* Durch Erwärmen des Kaliumsalzes der 5-Chlor-benzol-disulfonsäure-(1.3) mit Phosphorpentachlorid (OLIVIER, *R.* **37**, 309). — Nadeln (aus Äther). F: 105,5—106°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Schwefelkohlenstoff und Äther, unlöslich in Wasser. — Wird in äther. Lösung durch Licht zersetzt. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Einschlußrohr auf 200—210° entsteht 1.3.5-Trichlor-benzol (O., *R.* **37**, 313).

Diamid $C_6H_7O_4N_2ClS_2 = C_6H_3Cl(SO_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Einw. von konz. Ammoniak auf 5-Chlor-benzol-disulfonsäure-(1.3)-dichlorid (OLIVIER, *R.* **37**, 310). — Nadeln (aus Alkohol). F: 223—224°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol.

4.6-Dichlor-benzol-disulfonsäure-(1.3)-dichlorid $C_6H_2O_4Cl_4S_2 = C_6H_2Cl_2(SO_2Cl)_2$. *B.* Man erhitzt Resorcin-disulfonsäure-(4.6) mit Phosphorpentachlorid auf 140—150° (POLLAK, WIENERBERGER, *M.* **35**, 1471). — Nadeln (aus Ligroin). F: 122—123°. Leicht löslich in Essigester, Benzol, Äther und siedendem Ligroin, unlöslich in Wasser. — Beim Kochen mit Zinn und konz. Salzsäure entsteht 4.6-Dichlor-dithioresorcin. Beim Erhitzen mit Thionylchlorid im Einschlußrohr auf 170° erhält man 1.2.4.5-Tetrachlor-benzol.

3. ***Benzol-disulfonsäure-(1.4), p-Benzoldisulfonsäure*** $C_6H_6O_6S_2 = C_6H_4(SO_3H)_2$ *(S. 202)*. *B.* Man diazotiert Anilin-sulfonsäure-(4), setzt die entstandene Diazoniumverbindung mit xanthogensaurem Kalium um, erwärmt das Reaktionsgemisch, verseift es und oxydiert das hierbei erhaltene Natriumsalz der Thiophenol-sulfonsäure-(4) (DRUSHEL, FELTY, *C.* **1918** I, 1016; vgl. POLAK, *R.* **29**, 424). Man behandelt p-Diazobenzolsulfonsäure mit einer Lösung von Schwefeldioxyd in verd. Schwefelsäure unter Kühlung, versetzt das Reaktionsgemisch unter weiterem Durchleiten von Schwefeldioxyd mit Kupferpulver und oxydiert die entstandene Verbindung in neutraler Lösung mit Kaliumpermanganat (P.). Über die Ausbeuten beim Sulfurieren von benzolsulfonsaurem Barium unter verschiedenen Bedingungen s. P., *R.* **29**, 443. Bildung aus m-Benzoldisulfonsäure s. u. — Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: DR., F. Beschleunigende Wirkung auf die Rohrzucker-Inversion bei 25°: ARMSTRONG, WORLEY, *C.* **1914** I, 1987; auf die Verseifung von Äthylacetat bei 25°: DR., F. — p-Benzoldisulfonsäure lagert sich beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure

und Quecksilber auf 240—250° zu etwa $^2/_3$ in m-Benzoldisulfonsäure um; die Umwandlung ist umkehrbar und findet bei Abwesenheit von Quecksilber äußerst langsam statt (BEHREND, MERTELSMANN, *A.* **378**, 359; vgl. a. P., *R.* **29**, 444). p-Benzoldisulfonsaures Natrium gibt beim Erhitzen mit 1,8 Tln. konz. Schwefelsäure auf 240—250° Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5) (B., M., *A.* **378**, 362). — $Na_2C_6H_4O_6S_2$. 100 g Wasser lösen bei 27,5° 44 g wasserfreies Salz (B., M., *A.* **378**, 361). Ist fast unlöslich in einer konz. Lösung von m-benzoldisulfonsaurem Natrium.

Dichlorid $C_6H_4O_4Cl_2S_2 = C_6H_4(SO_2Cl)_2$ *(S. 203)*. *B.* Bei der Einw. eines Gemisches von Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid auf das Kaliumsalz der p-Benzoldisulfonsäure (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *Pr. Roy. Soc.* [A] **90** [1914], 161). — Monoklin prismatisch (A., C., R., *C.* **1914 I**, 2000; vgl. a. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 340). Ist dimorph; die gegenseitige Umwandlung der beiden Formen findet bei 71,6° statt (HOLLEMAN, *Akad. Amsterdam Versl.* **17** [1909], 573; POLAK, *R.* **29**, 429; A., C., R.). F: 139,5°; E: 140,8° (P.). Thermische Analyse des Systems mit m-Benzoldisulfonsäuredichlorid (Eutektikum bei ca. 47°): P., *R.* **29**, 428.

Dibromid $C_6H_4O_4Br_2S_2 = C_6H_4(SO_2Br)_2$ *(S. 203)*. Rhombisch (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914 I**, 2000; vgl. a. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 341).

Diamid $C_6H_8O_4N_2S_2 = C_6H_4(SO_2\cdot NH_2)_2$ *(S. 203)*. Bei Zimmertemperatur lösen 100 cm³ Wasser 0,07 g, 100 cm³ Alkohol 0,4 g, 100 cm³ Aceton 4 g, 100 cm³ Eisessig 0,07 g; fast unlöslich in Chloroform, Ligroin und Benzol (MAARSE, *R.* **33**, 219).

2. 1-Methyl-benzol-disulfonsäure-(3.4), Toluol-disulfonsäure-(3.4) $C_7H_8O_6S_2 = CH_3\cdot C_6H_3(SO_3H)_2$ *(S. 207)*.

S. 207, Zeile 24 v. o. statt „Kaliumcarbonatlösung“ lies „Kali“.

3. Disulfonsäuren $C_8H_{10}O_6S_2$.

1. ***1-Äthyl-benzol-disulfonsäure-(2.4)*** $C_8H_{10}O_6S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Äthylbenzol mit rauchender Schwefelsäure (50% SO_3-Gehalt) auf 130—140° (POLLAK, v. FIEDLER, ROTH, *M.* **39**, 182). — $BaC_8H_8O_6S_2 + 2{,}5H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

[Strukturformel: Benzolring mit C_2H_5, $\cdot SO_3H$, SO_3H]

Dichlorid $C_8H_8O_4Cl_2S_2 = C_2H_5\cdot C_6H_3(SO_2Cl)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der 1-Äthyl-benzol-disulfonsäure-(2.4) mit Phosphorpentachlorid auf 140—150° (POLLAK, v. FIEDLER, ROTH, *M.* **39**, 183). — Sirup.

Diamid $C_8H_{12}O_4N_2S_2 = C_2H_5\cdot C_6H_3(SO_2\cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Äthyl-benzol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid mit konz. Ammoniak (POLLAK, v. FIEDLER, ROTH, *M.* **39**, 184). — Nadeln (aus Wasser). F: 186—190°. Unlöslich in Äther und Benzol.

2. ***1.4-Dimethyl-benzol-disulfonsäure-(2.6), p-Xylol-disulfonsäure-(2.6)*** $C_8H_{10}O_6S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_3H)_2$ *(S. 210)*. Zur Konstitution vgl. HOLLEMAN, *R.* **48**, 1080. — *B.* Durch Erwärmen von p-Xylol mit rauchender Schwefelsäure (ca. 50% SO_3) auf 140—150° (POLLAK, SCHADLER, *M.* **39**, 144).

Dichlorid $C_8H_8O_4Cl_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(SO_2Cl)_2$ *(S. 210)*. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der p-Xylol-disulfonsäure-(2.6) mit Phosphorpentachlorid auf 140—150° (POLLAK, SCHADLER, *M.* **39**, 144). — Krystalle (aus Petroläther oder Ligroin). F: 65—71°. Leicht löslich in Äther, Essigester, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

2. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6S_2$.

Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$ *(S. 212)*.

S. 212, Anm. 1 und S. 213 Anm. 1 statt „Helv. chim. Acta 7“ lies „Helv. chim. Acta 6“.

3. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6S_2$.

Diphenyl-disulfonsäure-(4.4′) $C_{12}H_{10}O_6S_2 = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$.

Dichlorid $C_{12}H_8O_4Cl_2S_2 = ClO_2S\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$ *(S. 219)*. *B.* Entsteht aus 4.4′-Dimercapto-diphenyl oder dessen Dimethyläther, Diäthyläther oder Dibenzyläther beim Behandeln mit Chlor in Eisessig-Lösung (ZINCKE, DAHM, *B.* **45**, 3461—3464). Aus 4.4′-Bis-chlormercapto-diphenyl in Eisessig beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) oder Chlor (Z., D., *B.* **45**, 3462).

4. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-16}O_6S_2$.

Disulfonsäuren $C_{13}H_{10}O_6S_2$.

1. ***Fluoren-disulfonsäure-(2.7)*** $C_{13}H_{10}O_6S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Fluoren mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade, neben β- und γ-Fluorendisulfonsäure; Trennung über die Bariumsalze (J. SCHMIDT, RETZLAFF, HAID, *A.* **390**, 217). — Beim Verschmelzen des Kaliumsalzes mit 3 Tln. Kaliumhydroxyd und 0,2 Tln. Wasser bei 290—325° entsteht 4.4'-Dioxy-diphenyl-carbonsäure-(2) (SCH., R., H., *A.* **390**, 221; vgl. COURTOT, GEOFFROY, *C. r.* **180**, 1665). — $K_2C_{13}H_8O_6S_2$. Prismen (aus Wasser) (SCH., R., H.). — $BaC_{13}H_8O_6S_2$. Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser (SCH., R., H.).

[Formel: $HO_3S\cdot C_6H_3<\overset{CH_2}{}>C_6H_3\cdot SO_3H$]

2. ***Fluoren-disulfonsäure-(x.x), „β-Fluorendisulfonsäure"*** $C_{13}H_{10}O_6S_2 = C_{13}H_8(SO_3H)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — $BaC_{13}H_8O_6S_2$. Blaßgelbe Prismen (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser (J. SCHMIDT, RETZLAFF, HAID, *A.* **390**, 219).

3. ***Fluoren-disulfonsäure-(x.x), „γ-Fluorendisulfonsäure"*** $C_{13}H_{10}O_6S_2 = C_{13}H_8(SO_3H)_2$. *B.* s. o. bei Fluoren-disulfonsäure-(2.7). — $BaC_{13}H_8O_6S_2$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (J. SCHMIDT, RETZLAFF, HAID, *A.* **390**, 220).

5. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-18}O_6S_2$.

Disulfonsäuren $C_{14}H_{10}O_6S_2$.

1. ***Anthracen-disulfonsäure-(1.8)*** $C_{14}H_{10}O_6S_2 = HO_3S\cdot C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_3\cdot SO_3H$ (*S. 224*). Beim Erwärmen mit Natriumchlorat und Salzsäure auf 100° (BASF, D. R. P. 228876; *C.* **1911** I, 102; *Frdl.* **10**, 577) oder beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Thionylchlorid und Tetrachlorkohlenstoff auf 170° (Höchster Farbw., D. R. P. 271681; *C.* **1914** I, 1317; *Frdl.* **11**, 547) entsteht 1.8-Dichlor-anthrachinon.

2. ***Derivat einer Anthracendisulfonsäure*** $C_{14}H_{10}O_6S_2 = C_{14}H_8(SO_3H)_2$ ***mit unbekannter Stellung der Sulfogruppen.***

9.10-Dichlor-anthracen-disulfonsäure-(x.x) $C_{14}H_8O_6Cl_2S_2 = C_{14}H_6Cl_2(SO_3H)_2$ (*S. 225*). Katalytische Wirkung des Natriumsalzes bei Oxydation verschiedener organischer Verbindungen in wäßr. Lösung durch Luftsauerstoff im Sonnenlicht: NEUBERG, GALAMBOS, *Bio. Z.* **61**, 321; N., PETERSON, *Bio. Z.* **67**, 70.

3. ***Phenanthren-disulfonsäure-(3.9)*** $C_{14}H_{10}O_6S_2 = \begin{matrix}HO_3S\cdot C_6H_3\cdot CH\\ C_6H_4\cdot \overset{\|}{C}\cdot SO_3H\end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. SANDQVIST, *B.* **53**, 170. — *B.* Man erhitzt das Natriumsalz der 9-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3) mit Natriumsulfit und Wasser auf 260—270° (S., *B.* **50**, 775). — Nadeln mit 4 H_2O. Schmilzt wasserhaltig bei raschem Erhitzen bei 157° (Zers.), wasserfrei bei ca. 233° (Zers.). Verliert beim Aufbewahren über Schwefelsäure 2 H_2O, das übrige Wasser bei höherer Temperatur. Löst sich bei Zimmertemperatur in weniger als 4 Tln. Wasser. — Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $BaC_{14}H_8O_6S_2 + 2{,}5H_2O$. Krystallpulver. Wird beim Aufbewahren über Schwefelsäure teilweise, beim Erhitzen auf 190° völlig wasserfrei. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Dichlorid $C_{14}H_8O_4Cl_2S_2 = C_{14}H_8(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Phenanthrendisulfonsäure-(3.9) beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (SANDQVIST, *B.* **50**, 776). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 220—221° (Zers.). — Bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht eine bei 197—200° schmelzende Verbindung [9-Chlor-phenanthren-sulfonsäure-(3)-chlorid?]. Reagiert langsam mit Wasser erst beim Erhitzen auf 150—170°.

4. ***Phenanthren-disulfonsäure-(x.x)*** $C_{14}H_{10}O_6S_2 = C_{14}H_8(SO_3H)_2$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der Phenanthren-sulfonsäure-(9) auf 250—260° (SANDQVIST, *A.* **392**, 87). — $(NH_4)_2C_{14}H_8O_6S_2$. Krystalle.

6. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-20}O_6S_2$.

Fluoranthendisulfonsäure, Idryldisulfonsäure $C_{15}H_{10}O_6S_2 = C_{15}H_8(SO_3H)_2$ *(S. 226)*. Zur Zusammensetzung und Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. v. BRAUN, ANTON, *B.* **62**, 145.

7. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-38}O_6S_2$.

Diphenanthryl-(9.9′)-disulfonsäure-(3.6′) $C_{28}H_{18}O_6S_2$, s. nebenstehende Formel.

$HO_3S\cdot$ [Strukturformel] $\cdot SO_3H$

10′-Brom-diphenanthryl-(9.9′)-disulfonsäure-(3.6′) (?) $C_{28}H_{17}O_6BrS_2 = \begin{matrix} HO_3S\cdot C_6H_3\cdot C & \text{—} & C\cdot C_6H_4 \\ C_6H_4\cdot CBr & & HC\cdot C_6H_3\cdot SO_3H \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. SANDQVIST, *B.* **53**, 170. — *B.* Bei Einw. von Licht auf 9-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3) in wäßriger oder salzsaurer Lösung (S., *C.* **1918** II, 1032). — Gelbliche, krystalline Masse. Schmeckt schwach sauer. Zersetzt sich oberhalb 200°. Leicht löslich in Wasser. — Kaliumsalz. Löslich in Wasser. — $BaC_{28}H_{15}O_6BrS_2$. Löslich in Wasser.

Dimethylester $C_{30}H_{21}O_6BrS_2 = C_{28}H_{15}Br(SO_3\cdot CH_3)_2$. *B.* Man behandelt das Kaliumsalz der Säure mit Dimethylsulfat (SANDQVIST, *Ark. Kem. Min.* **7**, No. 4 [1917], S. 7; *C.* **1918** II, 1032). — Blättchen (aus Benzol + Methanol). F: 294—295°.

C. Trisulfonsäuren.

Trisulfonsäuren $C_nH_{2n-6}O_9S_3$.

1. **Benzol-trisulfonsäure-(1.3.5)** $C_6H_6O_9S_3 = C_6H_3(SO_3H)_3$ *(S. 227)*. *B.* Beim Erhitzen von m- oder p-benzoldisulfonsaurem Natrium mit konz. Schwefelsäure auf 240° bis 250° (BEHREND, MERTELSMANN, *A.* **378**, 361). In mäßiger Ausbeute beim Einleiten von Benzol-Dampf in eine Lösung von Kaliumpyrosulfat in konz. Schwefelsäure bei 240—250° (B., M., *A.* **378**, 364). — Capillarer Aufstieg der wäßr. Lösung in Filtrierpapier: SKRAUP, KRAUSE, v. BIEHLER, *M.* **31**, 762. Beschleunigende Wirkung auf die Rohrzucker-Inversion bei 25°: ARMSTRONG, WORLEY, *C.* **1914** I, 1987. — $Na_3C_6H_3O_9S_3$ (bei 120°) (B., M.).

Trichlorid $C_6H_3O_6Cl_3S_3 = C_6H_3(SO_2Cl)_3$ *(S. 227)*. *B.* Durch Einw. von Chlor auf Trithiophloroglucin in Eisessig (POLLAK, TUCAKOVIĆ, *M.* **31**, 705).

Triamid $C_6H_9O_6N_3S_3 = C_6H_3(SO_2\cdot NH_2)_3$ *(S. 227)*. Krystalle (aus Wasser). F: 346° bis 347° (Zers.) (BEHREND, MERTELSMANN, *A.* **378**, 362).

2-Chlor-benzol-trisulfonsäure-(1.3.5)-trichlorid $C_6H_2O_6Cl_4S_3 = C_6H_2Cl(SO_2Cl)_3$. *B.* Man erhitzt ein Alkalisalz der Phenol-trisulfonsäure-(2.4.6) mit Phosphorpentachlorid auf 140—150° (POLLAK, v. FIEDLER, ROTH, *M.* **39**, 193, 197). — Gelbliche Krystalle (aus Ligroin). F: 170—171°. Sehr wenig löslich in Ligroin.

2. **1-Methyl-benzol-trisulfonsäure-(2.4.6), Toluol-trisulfonsäure-(2.4.6)** $C_7H_8O_9S_3 = CH_3\cdot C_6H_2(SO_3H)_3$ *(S. 228)*. Beschleunigende Wirkung auf die Rohrzucker-Inversion bei 25°: ARMSTRONG, WORLEY, *C.* **1914** I, 1987.

Trichlorid $C_7H_5O_6Cl_3S_3 = CH_3\cdot C_6H_2(SO_2Cl)_3$ *(S. 228)*. *B.* Durch Einw. von Chlor auf 2.4.6-Trimercapto-toluol in Eisessig (POLLAK, TUCAKOVIĆ, *M.* **31**, 699).

D. Oxy-sulfonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen.

a) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Sulfonsäuren des Phenols $C_6H_6O = C_6H_5 \cdot OH$.

1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(2), Phenol-sulfonsäure-(2), o-Phenolsulfonsäure $C_6H_6O_4S = HO \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ *(S. 234)*. Potential der Wasserstoff-Elektrode in einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes: Obermiller, *J. pr.* [2] **84**, 459. — Spaltet bei 9-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° die Sulfogruppe fast vollständig ab (O., *J. pr.* [2] **84**, 458). Gibt beim Erhitzen mit verd. Natronlauge auf 300° Phenol und anscheinend etwas Brenzcatechin (Willson, K. H. Meyer, *B.* **47**, 3162). Erhitzt man das wasserfreie Kaliumsalz der o-Phenolsulfonsäure bis auf 300°, so erhält man Phenol, das Kaliumsalz der Phenol-disulfonsäure-(2.4) und geringe Mengen der Kaliumsalze der Phenol-sulfonsäure-(4) und der Phenol-trisulfonsäure-(2.4.6) (O., *B.* **43**, 1413). — $NaC_6H_5O_4S$. Krystalle (aus Wasser) (O., *J. pr.* [2] **84**, 457). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $KC_6H_5O_4S + 2H_2O$. Krystallographische und krystalloptische Angaben: Heydrich, *Z. Kr.* **48**, 298. D^{15}: 1,733—1,734 (H.).

1-Acetoxy-benzol-sulfonsäure-(2), Acetyl-o-phenolsulfonsäure $C_8H_8O_5S = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von o-phenolsulfonsaurem Natrium mit Essigsäureanhydrid (Anschütz, *A.* **415**, 69). — $NaC_8H_7O_5S$. Hellgraue Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

1-Acetoxy-benzol-sulfonsäure-(2)-chlorid $C_8H_7O_4ClS = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Acetyl-o-phenolsulfonsäure und Phosphorpentachlorid (Anschütz, *A.* **415**, 70). — Krystalle (aus Ligroin). F: 73,2—73,9°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Liefert in äther. Lösung bei Einw. von Ammoniak oder Diäthylamin die Verbindung $C_6H_4{<}{}^{SO_2 \cdot O}_{O \cdot SO_2}{>}C_6H_4$ (Syst. No. 3008), bei Einw. von Anilin bezw. p-Toluidin das Anilid bezw. p-Toluidid der 1-Acetoxy-benzol-sulfonsäure-(2) (A., *B.* **45**, 2379; *A.* **415**, 71).

Phosphorsäure-[2-chlorsulfonyl-phenylester]-dichlorid $C_6H_4O_4Cl_3SP = Cl_2OP \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus o-phenolsulfonsaurem Natrium und etwas mehr als 1 Mol Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (Anschütz, *A.* **415**, 67). — Gelbes Öl. Unter vermindertem Druck destillierbar. — Liefert mit Phosphorpentachlorid bei 150° Phosphorsäure-[2-chlorphenylester]-dichlorid.

1-Methoxy-benzol-sulfonsäure-(2)-amid, o-Anisolsulfonsäureamid $C_7H_9O_3NS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ *(S. 235)*. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: Franklin, Kraus, *Am.* **23**, 293; vgl. Kraus, Bray, *Am. Soc.* **35**, 1343.

4-Nitro-phenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_5O_6NS = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$ *(S. 237)*. Liefert bei der Einw. von Chlor in wäßr. Lösung 2.6-Dichlor-4-nitro-phenol (Datta, Mitter, *Am. Soc.* **41**, 2036).

4.6-Dinitro-phenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_4O_8N_2S = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot SO_3H$ *(S. 238)*. *B.* Neben Pikrinsäure bei aufeinanderfolgender Sulfurierung und Nitrierung von Phenol (Marqueyrol, Loriette, *Bl.* [4] **25**, 376). — Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 170° 2.4-Dinitro-phenol.

1-[2-Methoxy-phenylsulfon]-benzol-sulfonsäure-(2), 2-Methoxy-diphenylsulfon-sulfonsäure-(2') $C_{13}H_{12}O_6S_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Chlorid (s. u.) beim Kochen mit Essigsäure (Fries, Vogt, *A.* **381**, 337). — Nadeln (aus Eisessig). F: 202°.

1-[2-Äthoxy-phenylsulfon]-benzol-sulfonsäure-(2), 2-Äthoxy-diphenylsulfon-sulfonsäure-(2') $C_{14}H_{14}O_6S_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Chlorid oder dem Bromid (s. u.) beim Kochen mit Essigsäure (Fries, Vogt, *A.* **381**, 334). — Essigsäurehaltige Nadeln (aus Eisessig). Verwittert an der Luft. F: 178°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Eisessig, schwer in Benzol, Benzin und Äther.

2-Methoxy-diphenylsulfon-sulfonsäure-(2')-chlorid $C_{13}H_{11}O_5ClS_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus 2-Methoxy-diphenylsulfon-sulfinsäure-(2') und 1 Mol Chlor in heißem

Eisessig (FRIES, VOGT, *A.* **381**, 337). — Prismen (aus Eisessig). F: 210°. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, fast unlöslich in Äther und Benzin.

2-Äthoxy-diphenylsulfon-sulfonsäure-(2′)-chlorid $C_{14}H_{13}O_6ClS_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus 2-Äthoxy-diphenylsulfon-sulfinsäure-(2′) und 1 Mol Chlor in heißem Eisessig (FRIES, VOGT, *A.* **381**, 333). — Rhombenförmige Krystalle (aus Benzol). F: 159°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Eisessig, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther und Benzin.

2-Äthoxy-diphenylsulfon-sulfonsäure-(2′)-bromid $C_{14}H_{13}O_5BrS_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Br$. *B.* Aus 2-Äthoxy-diphenylsulfon-sulfinsäure-(2′) und 2 Atomen Brom in heißem Eisessig (FRIES, VOGT, *A.* **381**, 334). — Rhombenförmige Krystalle. F: 177°. Schwerer löslich als das Chlorid.

x-Brom-2-äthoxy-diphenylsulfon-sulfonsäure-(2′)-bromid $C_{14}H_{12}O_5Br_2S_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Br$ oder $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3Br \cdot SO_2Br$. *B.* Aus 2-Äthoxy-diphenylsulfon-sulfinsäure-(2′) und überschüssigem Brom in heißem Eisessig (FRIES, VOGT, *A.* **381**, 334). — Nadeln (aus Eisessig). F: 179°. — Bildet ein in orangefarbenen Nadeln krystallisierendes Perbromid $C_{14}H_{12}O_5Br_4S_2$.

1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(3), Phenol-sulfonsäure-(3), m-Phenolsulfonsäure $C_6H_6O_4S = HO \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ *(S. 239)*. *B.* Beim Erhitzen von m-benzoldisulfonsaurem Natrium mit verd. Natronlauge auf 250° (WILLSON, K. H. MEYER, *B.* **47**, 3162). {Man diazotiert 82 g Metanilsäure .... *A.* **177**, 90}; OBERMILLER, *A.* **381**, 115). — Isolierung und Trennung von anderen Phenolsulfonsäuren durch Überführung in das basische Bleisalz: O., *A.* **381**, 119. — Potential der Wasserstoff-Elektrode in einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes: O., *J. pr.* [2] **84**, 459. — m-Phenolsulfonsäure spaltet beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° die Sulfogruppe nicht ab (O., *J. pr.* [2] **84**, 458). — Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BASF, D. R. P. 264938; *C.* **1913 II**, 1440; *Frdl.* **11**, 419. — Die violette Eisenchlorid-Reaktion verschwindet beim Ansäuern oder beim Erwärmen der Lösung (O., *A.* **381**, 118). — Salze: O., *A.* **381**, 116—118. Natriumsalz. Das durch kurzes Erhitzen auf 200° entwässerte Salz schmilzt unzersetzt bei 300—310°. — $Mg(C_6H_5O_4S)_2 + 6H_2O$. Strohgelbe Blättchen.

1-Methoxy-benzol-sulfonsäure-(3), m-Anisolsulfonsäure $C_7H_8O_4S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ *(S. 239)*. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus dem Natriumsalz der m-Phenolsulfonsäure bei der Einw. von 1 Mol Natronlauge und Dimethylsulfat auf dem Wasserbad (FRIES, ENGELBERTZ, *A.* **407**, 210).

1-[Carbäthoxy-oxy]-benzol-sulfonsäure-(3), Carbäthoxy-m-phenolsulfonsäure $C_9H_{10}O_6S = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Aus m-Phenolsulfonsäure und Chlorameisensäureäthylester in alkal. Lösung (ZINCKE, EBEL, *B.* **47**, 925). — $NaC_9H_9O_6S$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und in heißem Alkohol.

1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(3)-chlorid, Phenol-sulfonsäure-(3)-chlorid $C_6H_5O_3ClS = HO \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Man setzt das Natriumsalz der Phenol-sulfonsäure-(3) mit etwas mehr als 1 Mol Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad um und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser (v. SZATHMÁRY, *B.* **43**, 2486). — Bräunliches, stechend riechendes Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Monothioresorcin.

1-Methoxy-benzol-sulfonsäure-(3)-chlorid, m-Anisolsulfonsäurechlorid $C_7H_7O_3ClS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der m-Anisolsulfonsäure und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (FRIES, ENGELBERTZ, *A.* **407**, 210). — Kp_{20}: 156° bis 160°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedender wäßrig-alkoholischer Salzsäure Monothioresorcin-O-methyläther.

1-[Carbäthoxy-oxy]-benzol-sulfonsäure-(3)-chlorid $C_9H_9O_5ClS = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 1-[Carbäthoxy-oxy]-benzol-sulfonsäure-(3) und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (ZINCKE, EBEL, *B.* **47**, 926). — Krystalle (aus Petroläther). F: 30—31°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Alkohol Monothioresorcin-O-carbonsäureäthylester.

1-Methoxy-benzol-sulfonsäure-(3)-amid, m-Anisolsulfonsäureamid $C_7H_9O_3NS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ *(S. 239)*. Dichte und Viscosität von Lösungen in flüssigem Methylamin: FITZGERALD, *J. phys. Chem.* **16**, 650.

1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(4), Phenol-sulfonsäure-(4), p-Phenolsulfonsäure $C_6H_6O_4S = HO \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ *(S. 241)*. *B.* {Aus Phenol und Schwefelsäure bei höherer Temperatur (90—100°) ganz überwiegend ... *A.* **205**, 65)}; bei 6-stdg. Erwärmen von Phenol mit viel überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure auf 100° entsteht p-Phenolsulfonsäure nur in sehr geringer Menge neben Phenol-disulfonsäure-(2.4) (CHAMOT, PRATT, *Am. Soc.* **31**, 925; **32**, 630; vgl. a. OBERMILLER, *B.* **40**, 3631, 3640). Das Ammoniumsalz entsteht beim Erhitzen von Phenol mit Amidosulfonsäure auf 150—160° (HOFMANN, BIESALSKI, *B.* **45**, 1395). Das Kaliumsalz entsteht neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von o-phenolsulfonsaurem Kalium bis auf 300° (OBERMILLER, *B.* **43**, 1414). p-Phenolsulfonsäure entsteht beim Erhitzen von 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1) mit verd. Natronlauge auf 300° (WILLSON, K. H. MEYER, *B.* **47**, 3163) und beim Erhitzen von 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1) oder 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1) mit Ätzkalk oder Ätzbaryt und Wasser auf 180—200° in Gegenwart von Kupfer oder Kupferverbindungen (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 288116; *C.* **1915** II, 1269; *Frdl.* **12**, 159). — Potential der Wasserstoff-Elektrode in einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes: O., *J. pr.* [2] **84**, 459. — Verhalten beim Erhitzen s. unten. p-Phenolsulfonsäure spaltet bei Einw. von Salzsäure (D: 1,19) bei 100° die Sulfogruppe in 7 Stdn. zu 31%, in 9 Stdn. zu 38% ab (O., *J. pr.* [2] **84**, 458). Beim Erhitzen von p-Phenolsulfonsäure mit verd. Natronlauge auf 300° erhält man geringe Mengen Phenol, aber kein Hydrochinon (WILLSON, K. H. MEYER, *B.* **47**, 3162). Verhalten des Kaliumsalzes beim Erhitzen: O., *B.* **43**, 1414. p-Phenolsulfonsäure liefert in heißer wäßriger Lösung mit 2 Mol Quecksilberoxyd 2.6-Bis-hydroxymercuri-phenol-sulfonsäure-(4), mit 2,5 Mol Quecksilberoxyd oder Quecksilberacetat das Quecksilbersalz dieser Säure, mit 1 Mol Quecksilberoxyd 2.6-Bis-hydroxymercuri-phenol-sulfonsäure-(4) und geringe Mengen 2-Hydroxymercuri-phenol-sulfonsäure-(4); beim Erwärmen von p-phenolsulfonsaurem Natrium mit Quecksilberacetat und Wasser erhält man je nach den Bedingungen wechselnde Mengen von 2-Hydroxymercuri-phenol-sulfonsäure-(4) und den Natriumsalzen der 2.6-Bis-hydroxymercuri-phenol-sulfonsäure-(4) und 2.6-Bis-acetoxymercuri-phenol-sulfonsäure-(4) (RUPP, HERRMANN, *Ar.* **254**, 504). — Gerbend wirkende Kondensationsprodukte entstehen aus p-Phenolsulfonsäure: beim Erhitzen auf 130° unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck oder beim Behandeln mit Thionylchlorid und nachfolgenden Erhitzen auf 130° unter vermindertem Druck (BASF, D. R. P. 260379, 266124; *C.* **1913** II, 106, 1633; *Frdl.* **11**, 187, 188) und beim Behandeln mit Formaldehyd in schwefelsaurer Lösung (STIASNY, *C.* **1913** I, 1844; D. R. P. 262558; *C.* **1913** II, 634; *Frdl.* **12**, 584; G. GRASSER, Synthetische Gerbstoffe [Berlin 1920], S. 104) oder in schwach alkal. Lösung (BASF, D. R. P. 291457; *C.* **1916** I, 865; *Frdl.* **12**, 585); über künstliche Gerbstoffe aus Phenolsulfonsäuren (z. B. Neradol D) vgl. ST., *C.* **1913** I, 1844; II, 551, 1089, 1712; **1914** I, 86; GRASSER, *C.* **1913** II, 1089; H. GNAMM, Die Gerbstoffe und Gerbmittel [Stuttgart 1925], S. 311; G. GRASSER in F. ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie 2. Aufl. Bd. V [Berlin-Wien 1930], S. 686. — Bestimmung von p-Phenolsulfonsäure durch Überführung in Dibrom-p-phenolsulfonsäure mit Kaliumbromid, Kaliumbromat und Salzsäure und Rücktitration des überschüssigen Broms: SMITH, FREY, *Am. Soc.* **34**, 1040.

$NH_4C_6H_5O_4S$. Prismen (aus Wasser) (HOFMANN, BIESALSKI, *B.* **45**, 1396). — $KC_6H_5O_4S$. Krystallographische und krystalloptische Angaben: HEYDRICH, *Z. Kr.* **48**, 300. D^{15}: 1,869 bis 1,871 (HEY.). Elektrische Leitfähigkeit in methylalkoholischer Lösung: LIFSCHITZ, BECK, *Helv.* **2**, 138. — $HO \cdot Ca(C_6H_5O_4S) + 2H_2O$ [1]). Krystalle (BELLONI, BACCI, *G.* **47** II, 169). Löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion. — $Ba_2(OH)(C_6H_5O_4S)_3 + 8H_2O$ [1]). Prismatische Krystalle (B., B., *G.* **47** II, 166). Gibt über konz. Schwefelsäure 4 H_2O, das übrige Krystallwasser erst beim Erhitzen ab. Schwer löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. — $HO \cdot Ba(C_6H_5O_4S) + 2H_2O$ [1]). Pulver (B., B., *G.* **47** II, 168). Sehr wenig löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. — Mercurisalz. Das von GAUTRELET (*P. C. H.* **38**, 888) beschriebene Produkt konnten RUPP, HERRMANN (*Ar.* **254**, 501) nicht wieder erhalten. — $Al(C_6H_5O_4S)_3 + 9H_2O$. Tafeln (DUBSKY, *J. pr.* [2] **93**, 161).

1-Methoxy-benzol-sulfonsäure-(4), p-Anisolsulfonsäure $C_7H_8O_4S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ *(S. 242)*. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht aus Anisol und Amidosulfosäure bei 140° bis 150° (HOFMANN, BIESALSKI, *B.* **45**, 1396). — $NH_4C_7H_7O_4S$. Platten (aus Wasser).

1-Acetoxy-benzol-sulfonsäure-(4), Acetyl-p-phenol-sulfonsäure $C_8H_8O_5S = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus p-phenolsulfonsaurem Kalium und Essigsäureanhydrid bei 150° (ANSCHÜTZ, MOLINEUS, *A.* **415**, 55). — $KC_8H_7O_5S$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

1-[Carbäthoxy-oxy]-benzol-sulfonsäure-(4), Carbäthoxy-p-phenolsulfonsäure $C_9H_{10}O_6S = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Schütteln von

[1]) Die Zugehörigkeit dieser Salze zur p-Phenolsulfonsäure ist ungewiß.

p-phenolsulfonsaurem Natrium mit Chlorameisensäureester in verd. Natronlauge (ZINCKE, EBEL, *B.* **47**, 1102). — $NaC_9H_9O_6S$. Blättchen (aus Alkohol), Krystalle (aus Eisessig). Leicht löslich in Wasser.

1 - Methoxy - benzol - sulfonsäure - (4) - chlorid, p - Anisolsulfonsäurechlorid $C_7H_7O_3ClS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$ *(S. 243)*. Tafeln (aus Benzol). F: 42—43° (FICHTER, TAMM, *B.* **43**, 3036). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkoh. Schwefelsäure 4-Methoxy-thiophenol und p-Anisolsulfinsäure.

1 - Acetoxy - benzol - sulfonsäure - (4) - chlorid $C_8H_7O_4ClS = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Acetyl-p-phenolsulfonsäure und Phosphorpentachlorid (ANSCHÜTZ, MOLINEUS, *A.* **415**, 56). — Krystalle (aus Äther). F: 78°. Kp_{12}: 148°.

1 - [Carbäthoxy - oxy] - benzol - sulfonsäure - (4) - chlorid $C_9H_9O_5ClS = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 1-[Carbäthoxy-oxy]-benzol-sulfonsäure-(4) und Phosphorpentachlorid (ZINCKE, EBEL, *B.* **47**, 1103). — Nadeln (aus Benzin), Prismen (aus Eisessig). F: 75°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, schwerer in Alkohol, Eisessig und Benzin. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Alkohol Monothiohydrochinon-O-carbonsäureäthylester.

Metaphosphorsäure - [4 - chlorsulfonyl - phenylester] $C_6H_4O_5ClSP = O_2P \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Erwärmen von Phosphorsäure-[4-chlorsulfonyl-phenylester]-dichlorid mit 1 Mol wasserfreier Oxalsäure (ANSCHÜTZ, MOLINEUS, *A.* **415**, 54). — Krystalle (aus Benzol). F: 150—151°. — Geht beim Aufbewahren an der Luft in Phosphorsäure-[4-chlorsulfonyl-phenylester] über.

Phosphorsäure-[4-chlorsulfonyl-phenylester] $C_6H_6O_6ClSP = H_2O_3P \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus Metaphosphorsäure-[4-chlorsulfonyl-phenylester] beim Aufbewahren an der Luft (ANSCHÜTZ, MOLINEUS, *A.* **415**, 55). — Krystalle.

Phosphorsäure-[4-chlorsulfonyl-phenylester]-dichlorid $C_6H_4O_4Cl_3SP = Cl_2OP \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$ *(S. 243)*. Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 180° im Rohr Phosphorsäure - [4 - chlor - phenylester] - dichlorid und wenig p - Dichlorbenzol (ANSCHÜTZ, MOLINEUS, *A.* **415**, 53). Gibt beim Erwärmen mit 1 Mol wasserfreier Oxalsäure Metaphosphorsäure-[4-chlorsulfonyl-phenylester] (A., M.).

1-Methoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-amid, p-Anisolsulfonsäureamid $C_7H_9O_3NS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ *(S. 243)*. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am.* **23**, 293; vgl. KRAUS, BRAY, *Am. Soc.* **35**, 1343.

N.N-Bis-[4-methoxy-benzolsulfonyl]-hydroxylamin $C_{14}H_{15}O_7NS_2 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2N \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure auf p-Anisolsulfinsäure (FICHTER, TAMM, *B.* **43**, 3037). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 120° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Äther. Leicht löslich in Alkalien. — Zersetzt sich besonders in unreinem Zustande leicht unter Bildung einer in Alkalien unlöslichen Verbindung.

Phosphorsäure - [2.6 - dibrom - 4 - chlorsulfonyl - phenylester] - dichlorid $C_6H_2O_4Cl_3Br_2SP = Cl_2OP \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_2Cl$ *(S. 245)*. F: 69—70° (ANSCHÜTZ, MOLINEUS, *A.* **415**, 60). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Tetrachlorkohlenstoff auf 180—200° im Einschlußrohr 4-Chlor-3.5-dibrom-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid.

2.6-Dijod-phenol-sulfonsäure-(4), Sozojodolsäure $C_6H_4O_4I_2S = HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot SO_3H$ *(S. 245)*. *B.* Durch Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung auf das Natriumsalz der 2.6-Bis-chlormercuri-phenol-sulfonsäure-(4) (RUPP, HERRMANN, *Ar.* **254**, 509). — F: 120—120,5° (R., H.). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 120° im Rohr 2.4.6-Trijod-phenol und Phenol (R., H., *Ar.* **254**, 496). Das Natriumsalz gibt mit Silberarsenat in Wasser bei 60° Arsensäure-tris-[3-jod-5-sulfo-2-oxy-phenylester] (S. 69) (WOLFFENSTEIN, D. R. P. 239073; *C.* **1911** II, 1392; *Frdl.* **10**, 1253). — $Na_2C_6H_2O_4I_2S + 5H_2O$. Tafeln (R., H., *Ar.* **254**, 495). Sehr leicht löslich in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion. — $Hg_2C_6H_2O_4I_2S$. Gelber mikrokrystallinischer Niederschlag (TROMMSDORFF, D. R. P. 245534; *C.* **1912** I, 1521; *Frdl.* **10**, 1281; vgl. R., H., *Ar.* **254**, 497). Jodometrische Bestimmung des Quecksilber-Gehalts: HERRMANN, *Ar.* **254**, 499. — $HgNa_2(C_6H_2O_4I_2S)_2$. Rotbrauner Niederschlag (R., H., *Ar.* **254**, 493). Löst sich in Kochsalzlösung farblos auf. — $HgZn(C_6H_2O_4I_2S)_2$. Ziegelroter Niederschlag (R., H., *Ar.* **254**, 495). — $HgC_6H_2O_4I_2S$. Orangefarbiger Niederschlag (R., H., *Ar.* **254**, 492). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,05 Tle., 100 Tle. 5%ige Kochsalzlösung lösen 13,3 Tle. (vgl. R., H., *Ar.* **254**, 494 Anm.). Jodometrische Bestimmung des Quecksilber-Gehalts: H., *Ar.* **254**, 498. — Basisches Quecksilbersalz. Rot, unlöslich in Kochsalzlösung (R., H., *Ar.* **254**, 491).

2.6-Dijod-1-äthoxy-benzol-sulfonsäure-(4), 2.6-Dijod-phenetol-sulfonsäure-(4) $C_8H_8O_4I_2S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_2I_2 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von 2.6-Dijod-phenol-sulfon-

säure-(4) mit Äthyljodid, Alkohol und konz. Kalilauge auf 130° (RUPP, HERRMANN, *Ar.* **254**, 495). — Schuppen mit 2 H_2O. F: 108°. Leicht löslich in Wasser. — $KC_8H_7O_4I_2S$. Schuppen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_8H_7O_4I_2S)_2 + 5H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — $Hg(C_8H_7O_4I_2S)_2$. Nadeln (aus Wasser). In Wasser leichter löslich als das Kaliumsalz.

2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4) $C_6H_5O_6NS = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$ *(S. 245). Darst.* Man erwärmt 47 g Phenol mit 65 g 94,5%iger Schwefelsäure 5—6 Stdn. auf 125—130°, verdünnt mit Wasser, kühlt ab und gießt in eine wäßr. Lösung von 53,5 g Natriumnitrat (MARQUEYROL, LORIETTE, *Bl.* [4] **25**, 371). — Liefert bei der Einw. von Chlor in wäßr. Lösung 4.6-Dichlor-2-nitro-phenol (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* **41**, 2035). Gibt beim Erwärmen mit ½ Mol Salpetersäure (D: 1,26—1,33) auf dem Wasserbad 2.4-Dinitro-phenol und 2.6-Dinitro-phenol-sulfonsäure-(4) (M., L.).

2.6-Dinitro-phenol-sulfonsäure-(4) $C_6H_4O_8N_2S = HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot SO_3H$ *(S. 247). B.* Neben 2.4-Dinitro-phenol beim Erwärmen von 2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4) mit ½ Mol Salpetersäure (D: 1,26—1,33) auf dem Wasserbad (MARQUEYROL, LORIETTE, *Bl.* [4] **25**, 371). — Liefert beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,39) Pikrinsäure.

1-Methylmercapto-benzol-sulfonsäure-(4), Thioanisol-sulfonsäure-(4) $C_7H_8O_3S_2 = CH_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Bei der Sulfurierung von Thioanisol mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure (POLLAK, *M.* **35**, 1453, 1456). — Durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit Phosphorpentachlorid auf 140° und Reduktion des entstandenen Chlorids mit Zinn und Salzsäure erhält man ein Gemisch von Mercaptanen, das beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Kalilauge Dithiohydrochinondimethyläther, beim Behandeln mit Pikrylchlorid in Alkohol Dithiohydrochinondipikryläther und zwei isomere Methylmercapto-pikrylmercapto-benzole (Ergw. Bd. VI, S. 425) liefert. — $KC_7H_7O_3S_2$ (bei 110° bezw. 140°). Perlmutterglänzende Schuppen (aus Alkohol).

1-Äthoxy-benzol-thiosulfonsäure-(4)-[4-äthoxy-phenylester] $C_{16}H_{18}O_4S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. Diese Konstitution kommt dem 4.4'-Diäthoxy-diphenyldisulfoxyd (Ergw. Bd. VI, S. 421) zu (vgl. dazu Ergw. Bd. VI, S. 148 Anm.).

1-Cyanseleno-benzol-sulfonsäure-(4), „p-Selencyanbenzolsulfonsäure" $C_7H_5O_3NSSe = NC\cdot Se\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Durch Umsetzen von in Wasser suspendierter p-Diazobenzolsulfonsäure mit Kaliumselenocyanid (Höchster Farbw., D. R. P. 255982; *C.* **1913** I, 671; *Frdl.* **11**, 1123). — Kaliumsalz. Gelbliche Nadeln.

2-Nitro-diphenyläther-sulfonsäure-(x) $C_{12}H_9O_6NS = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$ oder $O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. Vielleicht identisch mit 2-Nitro-diphenyläther-sulfonsäure-(4) *(Hptw., S. 246).* — *B.* Beim Erwärmen von 2-Nitro-diphenyläther mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (JONES, COOK, *Am. Soc.* **38**, 1538). — Sehr hygroskopische Krystalle. F: 90° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $NaC_{12}H_8O_6NS$. Körnchen. Löslichkeit (g in 100 cm³ wäßr. Lösung bei 20°): 9,9. — $KC_{12}H_8O_6NS$. Tafeln. Löslichkeit: 4,0. — $Cu(C_{12}H_8O_6NS)_2 + 2H_2O$. Schuppen. Löslichkeit: 44,5. — Silbersalz. Sehr lichtempfindliche Krystalle. Löslichkeit: 1,44. — $Ca(C_{12}H_8O_6NS)_2$. Schuppen. Löslichkeit: 10,6. — $Sr(C_{12}H_8O_6NS)_2$. Löslichkeit: 2,46. — $Ba(C_{12}H_8O_6NS)_2 + ½H_2O$. Tafeln. Löslichkeit: 0,51. — $Cd(C_{12}H_8O_6NS)_2$. Tafeln. Löslichkeit: 3,64. — Bleisalz. Bräunlich. Löslichkeit: 8,2.

Chlorid $C_{12}H_8O_5NClS = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_2Cl$ oder $O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Säure und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (JONES, COOK, *Am. Soc.* **38**, 1540). — Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser.

4-Nitro-diphenyläther-sulfonsäure-(x) $C_{12}H_9O_6NS = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$ oder $O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-diphenyläther mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad (JONES, COOK, *Am. Soc.* **38**, 1543). — Krystalle (aus Wasser). F: 132°. — Natriumsalz. Bräunliche Schuppen. Löslichkeit (g in 100 cm³ Lösung bei 20°): 6,7. — Kaliumsalz. Tafeln. Löslichkeit: 1,9. — $Cu(C_{12}H_8O_6NS)_2$. Bläuliche Krystalle. Löslichkeit: 10,4. — Silbersalz. Lichtempfindliche Schuppen. Löslichkeit: 1,2. — $Ca(C_{12}H_8O_6NS)_2$. Schuppen. Löslichkeit: 3,3. — $Sr(C_{12}H_8O_6NS)_2$. Schuppen. Löslichkeit: 1,3. — $Ba(C_{12}H_8O_6NS)_2$. Schuppen. Löslichkeit: 0,25. — Cadmiumsalz. Tafeln, Löslichkeit: 1,7. — Bleisalz. Bräunlich. Löslichkeit: 6,3.

2.4-Dinitro-diphenyläther-sulfonsäure-(x) $C_{12}H_8O_8N_2S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$(?). *B.* Aus 2.4-Dinitro-diphenyläther bei schwachem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (COOK, *Am. Soc.* **32**, 1292). — Schuppen. Leicht löslich in Wasser. Schmeckt bitter. — $Ba(C_{12}H_7O_8N_2S)_2 + ½H_2O$. Schuppen. Wird bei 200° wasserfrei. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser.

3.5-Dinitro-2-[x-sulfo-phenoxy]-benzoesäure, 4.6-Dinitro-diphenyläther-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(x) $C_{13}H_8O_{10}N_2S = HO_2C\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus 4.6-Dinitro-diphenyläther-carbonsäure-(2) und konz. Schwefelsäure bei ca. 150° (PURGOTTI, *G.* **44** I, 642). — Blättchen. Schmilzt und verpufft oberhalb 350°.

1-Oxy-benzol-disulfonsäure-(2.4), Phenol-disulfonsäure-(2.4) $C_6H_6O_7S_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 250)*. *B.* Neben Phenol-trisulfonsäure-(2.4.6) beim Erwärmen von Phenol mit 4 Tln. rauchender Schwefelsäure von 20—50% SO_3-Gehalt auf dem Wasserbad (POLLAK, v. FIEDLER, ROTH, *M.* **39**, 193). Neben wenig Phenol-sulfonsäure-(4) bei 6-stündigem Erwärmen von Phenol mit viel überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure auf 100° (CHAMOT, PRATT, *Am. Soc.* **31**, 925; **32**, 630; vgl. a. OBERMILLER, *B.* **40**, 3631, 3640). Das Kaliumsalz entsteht neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von o-phenolsulfonsaurem Kalium bis auf 300° (OBERMILLER, *B.* **43**, 1417). — Liefert in schwefelsaurer Lösung mit 1 Mol Chlor 6-Chlor-phenol-disulfonsäure-(2.4) (FAHLBERG, LIST & Co., D. R. P. 276273; *C.* **1914** II, 280; *Frdl.* **12**, 162); beim Sättigen einer wäßr. Lösung mit Chlor entsteht 2.4.6-Trichlor-phenol (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* **41**, 2032). Beim Erhitzen der Alkalisalze mit Phosphorpentachlorid auf 140—150° erhält man 4-Chlor-benzol-disulfonsäure-(1.3)-dichlorid (P., v. F., R.). Bei der Einw. von Salpetersäure auf Phenol-disulfonsäure-(2.4) entsteht Pikrinsäure (KEKULÉ, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. III [Erlangen 1867], S. 236) nur, wenn Salpetersäure in genügender Konzentration angewandt wird; bei Einw. geringer Mengen Salpetersäure entsteht 6-Nitro-phenol-disulfonsäure-(2.4); auf der Bildung dieser Säure beruht eine Methode zum Nachweis von Nitraten in Wasser (CHAMOT, PRATT, *Am. Soc.* **31**, 922; **32**, 635). Einw. von Quecksilberacetat: Chinoin Fabr. chem.-pharm. Produkte, KERESZTY, WOLF, D. R. P. 310213; *C.* **1919** II, 204; *Frdl.* **13**, 988.

OH · SO_3H · SO_3H

6-Chlor-phenol-disulfonsäure-(2.4) $C_6H_5O_7ClS_2 = HO\cdot C_6H_2Cl(SO_3H)_2$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Chlor auf Phenol-disulfonsäure-(2.4) in schwefelsaurer Lösung (FAHLBERG, LIST & Co., D. R. P. 276273; *C.* **1914** II, 280; *Frdl.* **12**, 162). — Liefert beim Erhitzen mit Natronlauge auf 180—190° Brenzcatechin-disulfonsäure-(3.5). — $Na_3C_6H_2O_7ClS_2 + 6^1/_2H_2O$. Nadeln.

6-Brom-phenol-disulfonsäure-(2.4) $C_6H_5O_7BrS_2 = HO\cdot C_6H_2Br(SO_3H)_2$ *(S. 251)*. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Brom auf Phenol-disulfonsäure-(2.4) in schwefelsaurer Lösung (FAHLBERG, LIST & Co., D. R. P. 276273; *C.* **1914** II, 280; *Frdl.* **12**, 162). — Gibt beim Erhitzen mit Natronlauge auf 160° Brenzcatechin-disulfonsäure-(3.5). — $Na_3C_6H_2O_7BrS_2 + 6^1/_2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba_3(C_6H_2O_7BrS_2)_2$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

6-Nitro-phenol-disulfonsäure-(2.4) $C_6H_5O_9NS_2 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)(SO_3H)_2$. *B.* Bei der Einw. geringer Mengen Salpetersäure auf Phenol-disulfonsäure-(2.4) (CHAMOT, PRATT, *Am. Soc.* **31**, 922; **32**, 635). — $K_3C_6H_2O_9NS_2 + 1^1/_2H_2O$. Orangegelbe trikline Krystalle. Wird bei 200° wasserfrei. Gibt mit Eisenchlorid eine violettrote Färbung.

1-Methylmercapto-benzol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid, Thioanisol-disulfonsäure-(2.4)-dichlorid $C_7H_6O_4Cl_2S_3 = CH_3\cdot S\cdot C_6H_3(SO_2Cl)_2$. *B.* Durch Sulfurieren von Thioanisol mit rauchender Schwefelsäure von ca. 20% SO_3-Gehalt, Überführung der entstandenen Disulfonsäure in das Kaliumsalz und Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 150° (POLLAK, *M.* **35**, 1450). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 103—106°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol, Ligroin und Äther. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2.4-Dimercapto-1-methylmercapto-benzol.

1-Oxy-benzol-trisulfonsäure-(2.4.6), Phenol-trisulfonsäure-(2.4.6) $C_6H_6O_{10}S_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 252)*. *B.* Neben Phenol-disulfonsäure-(2.4) beim Behandeln von Phenol mit rauchender Schwefelsäure von 20—50% SO_3-Gehalt auf dem Wasserbad (POLLAK, v. FIEDLER, ROTH, *M.* **39**, 193). Das Kaliumsalz entsteht neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von o-phenolsulfonsaurem Kalium bis auf 300° (OBERMILLER, *B.* **43**, 1420). — Beim Sättigen einer wäßr. Lösung mit Chlor entsteht etwas 2.4.6-Trichlor-phenol (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* **41**, 2032). Die Alkalisalze geben beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 140—150° 2-Chlor-benzol-trisulfonsäure-(1.3.5)-trichlorid (P., v. F., R.). — $K_3C_6H_3O_{10}S_3 + 3H_2O$. Krystalle (O.).

OH · HO_3S · SO_3H · SO_3H

2. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen C_7H_8O.

1. *Sulfonsäuren des 2-Oxy-toluols (o-Kresols)* $C_7H_8O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2-Oxy-toluol-sulfonsäure-(3), o-Kresol-sulfonsäure-(6) $C_7H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel *(S. 252)*. Liefert bei der Einw. von Stickoxyden in

CH_3 · OH · SO_3H

schwefelsaurer Lösung 3.4-Dinitro-2-oxy-toluol(?) (DATTA, VARMA, *Am. Soc.* **41**, 2041). — Gibt mit Eisenchlorid eine ca. 8mal stärkere Färbung als 2-Oxy-toluol-sulfonsäure-(5) (RASCHIG, D. R. P. 283306; *C.* **1915** I, 927; *Frdl.* **12**, 161).

Über eine als 2-Oxy-toluol-sulfonsäure-(3) aufgefaßte Säure vgl. ZEHENTER, *M.* **33**, 343.

2-Oxy-toluol-sulfonsäure-(5), o-Kresol-sulfonsäure-(4) $C_7H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel *(S. 254)*. Liefert beim Erhitzen auf 130° unter vermindertem Druck ein Kondensationsprodukt, das gerbende Eigenschaften besitzt (BASF, D. R. P. 265415; *C.* **1913** II, 1530; *Frdl.* **11**, 189). Gibt in wäßr. Lösung beim Einleiten von Chlor 5-Chlor-2-oxy-toluol (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* **41**, 2033). — Die Eisenchloridreaktion ist ca. 8mal schwächer als die der 2-Oxy-toluol-sulfonsäure-(3) (RASCHIG, D. R. P. 283306; *C.* **1915** I, 927; *Frdl.* **12**, 161).

[Formel: CH_3, ·OH, HO_3S·]

Über eine als 2-Oxy-toluol-sulfonsäure-(5) aufgefaßte Säure vgl. ZEHENTER, *M.* **33**, 343.

3-Chlor-2-oxy-toluol-sulfonsäure-(5), 6-Chlor-o-kresol-sulfonsäure-(4) $C_7H_7O_4ClS = HO\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot SO_3H$ *(S. 255)*. *B.* {Man sulfuriert o-Kresol . . . (RASCHIG, D. R. P. 160304; *C.* **1905** I, 1448; *Frdl.* **8**, 132}; FAHLBERG, LIST & Co., D. R. P. 256345; *C.* **1913** I, 866; *Frdl.* **11**, 191). — Das Kaliumsalz gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf ca. 130° 3-Chlor-2-oxy-toluol. Durch Verschmelzen des Kaliumsalzes mit Ätzkali bei 160—170° und nachfolgendes Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 200° erhält man 2.3-Dioxy-toluol. — Kaliumsalz. Nadeln.

3-Brom-2-oxy-toluol-sulfonsäure-(5)-methylester, 6-Brom-o-kresol-sulfonsäure-(4)-methylester $C_8H_9O_4BrS = HO\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot SO_3\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid (s. u.) und Methanol in Gegenwart von Ammoniak oder Alkalien (ZINCKE, BRUNE, *B.* **44**, 188). — Tafeln (aus Benzin). F: 141—142°.

3-Brom-2-oxy-toluol-sulfonsäure-(5)-äthylester, 6-Brom-o-kresol-sulfonsäure-(4)-äthylester $C_9H_{11}O_4BrS = HO\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid (s. u.) und Alkohol in Gegenwart von Ammoniak oder Alkalien (ZINCKE, BRUNE, *B.* **44**, 188). — Nadeln (aus Benzin). F: 113°.

3-Brom-2-oxy-toluol-sulfonsäure-(5)-chlorid, 6-Brom-o-kresol-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_7H_6O_3ClBrS = HO\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 6-Brom-o-kresol-sulfonsäure-(4) *(Hptw., S. 255)* und Phosphoroxychlorid bei 150° (ZINCKE, BRUNE, *B.* **44**, 187). — Nadeln (aus Benzin). F: 94°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser. — Gibt mit Zinkstaub und Alkohol bei 35—40° 3-Brom-2-oxy-5-mercapto-toluol. Liefert mit Kaliumacetat in Aceton eine Verbindung $(C_7H_5O_3BrS)_x$ (s. u.).

Verbindung $(C_7H_5O_3BrS)_x$. *B.* s. o. — Nadeln (aus Nitrobenzol). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (ZINCKE, BRUNE, *B.* **44**, 188). Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Reagiert nicht mit Methanol, Alkohol oder Anilin.

3-Brom-2-acetoxy-toluol-sulfonsäure-(5)-chlorid $C_9H_8O_4ClBrS = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus 3-Brom-2-oxy-toluol-sulfonsäure-(5)-chlorid und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (ZINCKE, BRUNE, *B.* **44**, 187). — Prismen (aus Benzin). F: 131°.

2-Oxy-toluol-disulfonsäure-(3.5), o-Kresol-disulfonsäure-(4.6) $C_7H_8O_7S_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 256)*. *B.* Entsteht beim Erhitzen des Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfons aus o-Kresol (Ergw. Bd. VI, S. 438) mit rauchender Schwefelsäure von 8% SO_3-Gehalt auf 160—170° (ZEHENTER, *M.* **33**, 345). — Liefert bei Einw. von Stickoxyden in schwefelsaurer Lösung (DATTA, VARMA, *Am. Soc.* **41**, 2041) oder bei Einw. von konz. Salpetersäure (Z.) 3.5-Dinitro-2-oxy-toluol. — Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine violette Färbung (Z.). — $K_2C_7H_6O_7S_2 + 2H_2O$ (Z.). — $BaC_7H_6O_7S_2 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser) (Z.). Wird bei 190° wasserfrei.

[Formel: CH_3, ·OH, HO_3S·, ·SO_3H]

2. *Sulfonsäuren des 3-Oxy-toluols (m-Kresols)* $C_7H_8O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot OH$.

6-Chlor-3-oxy-toluol-sulfonsäure-(4), 4-Chlor-m-kresol-sulfonsäure-(6) $C_7H_7O_4ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Sulfurieren von 6-Chlor-3-oxy-toluol mit Schwefelsäure (D: 1,84) bei 70—110° (v. WALTHER, DEMMELMEYER, *J. pr.* [2] **92**, 108). — Blätter mit $2H_2O$ (aus Benzol-Äther-Ligroin-Gemisch). F: 93°. Leicht löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 70—75°. Wird durch Natrium und Alkohol nicht reduziert. Liefert beim Erhitzen mit Wasser oder 10%iger Salzsäure auf 150° 6-Chlor-3-oxy-toluol. Gibt bei der Nitrierung 6-Chlor-2.4-dinitro-

[Formel: CH_3, Cl·, ·OH, SO_3H]

3-oxy-toluol. Liefert mit Phosphorpentachlorid bei 150° kein Sulfochlorid. Das Natriumsalz wird durch Methyljodid, Äthyljodid oder Dimethylsulfat bei 180° nicht verändert. — Ammoniumsalz. Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol. — $NaC_7H_6O_4ClS$. Blätter (aus Wasser). 100 cm^3 Wasser lösen bei 14° 1,82 g; leicht löslich in heißem Wasser, schwer in absol. Alkohol. — $KC_7H_6O_4ClS + 4H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol. — $AgC_7H_6O_4ClS$. Prismen (aus Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Wird am Licht rötlich. — $Ca(C_7H_6O_4ClS)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Löslich in heißem Wasser und Alkohol. — $Ba(C_7H_6O_4ClS)_2$. Blättchen (aus Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

6-Brom-3-oxy-toluol-sulfonsäure-(4), 4-Brom-m-kresol-sulfonsäure-(6) $C_7H_7O_4BrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Sulfurieren von 6-Brom-3-oxy-toluol mit Schwefelsäure (D: 1,84) bei 70° (v. WALTHER, DEMMELMEYER, *J. pr.* [2] **92**, 125). — Blättchen mit 2 H_2O (aus konz. Salzsäure). Gibt das Krystallwasser im Exsiccator teilweise ab. Schmilzt bei 103—125°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin, sehr wenig in Tetrachlorkohlenstoff. — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 70—75°. Liefert bei der Nitrierung 6-Brom-2.4-dinitro-3-oxy-toluol. — Ammoniumsalz. Prismen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Natriumsalz. Blättchen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Kaliumsalz. Prismen. Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol. — Silbersalz. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $Ca(C_7H_6O_4BrS)_2$. Blättchen (aus Wasser). Löslich in heißem Wasser und Alkohol. — $Ba(C_7H_6O_4BrS)_2$. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

CH_3; Br·; ·OH; SO_3H

3-Äthoxy-toluol-sulfonsäure-(5)-amid $C_9H_{13}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-toluol-sulfonsäure-(3) durch Reduktion, Diazotieren, Eintragen der Diazolösung in siedenden Alkohol und Überführen der entstandenen Sulfonsäure in das Amid (VAN DORSSEN, *R.* **29**, 383). — F: 142°.

CH_3; $H_2N\cdot O_2S\cdot$; $\cdot O\cdot C_2H_5$

3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(6), m-Kresol-sulfonsäure-(4) $C_7H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel *(S. 256)*. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von m-Kresol mit rauchender Schwefelsäure von 30% SO_3-Gehalt auf 140° (ZEHENTER, *M.* **40**, 387). — Liefert beim Erhitzen auf 140° unter vermindertem Druck ein Kondensationsprodukt, das gerbende Eigenschaften besitzt (BASF, D. R. P. 265415; *C.* **1913** II, 1530; *Frdl.* **11**, 189). Gibt bei der Einw. von Chlor in wäßr. Lösung eso-Dichlor-m-kresol (Ergw. Bd. VI, S. 189) (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* **41**, 2033). Liefert bei der Einw. von Stickoxyden 2.4.6-Trinitro-m-kresol (D., VARMA, *Am. Soc.* **41**, 2041).

CH_3; $HO_3S\cdot$; ·OH

3-Oxy-toluol-sulfonsäure-(x), m-Kresol-sulfonsäure-(x) $C_7H_8O_4S = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von m-Kresol mit rauchender Schwefelsäure (30% SO_3-Gehalt) auf 140° (ZEHENTER, *M.* **40**, 387). — Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine violette Färbung, die auf Zusatz von Alkohol verschwindet. — $KC_7H_7O_4S + 2^1/_2H_2O$. Lange Prismen. — $Ba(C_7H_7O_4S)_2 + H_2O$. Warzen. Zersetzt sich oberhalb 100°.

3-Oxy-toluol-disulfonsäure-(2.6 oder 4.6), m-Kresol-disulfonsäure-(2.4 oder 4.6) $C_7H_8O_7S_2 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)(SO_3H)_2$ *(S. 257)*. Liefert bei der Einw. von Chlor eso-Dichlor-m-kresol (Ergw. Bd. VI, S. 189) (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* **41**, 2033). Gibt bei Einw. von Stickoxyden 2.4.6-Trinitro-m-kresol (D., VARMA, *Am. Soc.* **41**, 2041).

3. *Sulfonsäuren des 4-Oxy-toluols (p-Kresols)* $C_7H_8O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4-Oxy-toluol-sulfonsäure-(2), p-Kresol-sulfonsäure-(3) $C_7H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel *(S. 258)*. *B.* Entsteht in geringer Menge neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von p-Kresol mit rauchender Schwefelsäure von ca. 20% SO_3-Gehalt auf 170—180° (ZEHENTER, *M.* **37**, 595).

CH_3; $\cdot SO_3H$; OH

4-Oxy-toluol-sulfonsäure-(3), p-Kresol-sulfonsäure-(2) $C_7H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel *(S. 259)*. *Darst.* Man trägt 1 Tl. p-Kresol in $1^1/_2$ Tle. rauchende Schwefelsäure (mit 6—7% SO_3) ein und erwärmt 2 Stdn. auf dem Wasserbad (ZINCKE, KEMPF, *B.* **44**, 417 Anm. 1). Man vermischt 100 g reine Schwefelsäure bei 60—70° mit 100 g p-Kresol und erwärmt 1—2 Stdn. auf 100° (ANSCHÜTZ, *A.* **415**, 74). — Sehr hygroskopische Krystalle (A.); harte Krystallmasse (Z., K.). F: 53—54° (Z., K.). — Gibt in wäßr. Lösung bei Einw. von Chlor eine geringe Menge 2.3.6-Trichlor-4-oxy-toluol (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* **41**, 2034). Liefert mit Brom in essigsaurer Lösung 5-Brom-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3) (Z., K.). Gibt bei Einw. von Stickoxyden 3.5-Dinitro-4-oxy-toluol (D., VARMA, *Am. Soc.* **41**, 2041). Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentoxyd in siedendem Benzol oder beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid die Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_3 < {O \cdot SO_2 \atop SO_2 \cdot O} > C_6H_3 \cdot CH_3$ (Syst. No. 3008) (A., *B.* **45**, 2379; *A.* **415**, 77). — $NaC_7H_7O_4S + {}^1/_2 H_2O$. Krystalle (A., *A.* **415**, 74).

CH_3 / $\cdot SO_3H$ / OH

4-Äthoxy-toluol-sulfonsäure-(3), p-Kresoläthyläther-sulfonsäure-(2) $C_9H_{12}O_4S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$ *(S. 259)*. *B.* Aus gleichen Teilen p-Kresoläthyläther und konz. Schwefelsäure (ROBERTS, ALLEMAN, *Am. Soc.* **33**, 393). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 92—92,5°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Ligroin. — $NaC_9H_{11}O_4S + H_2O$. Prismen. Löslich in Wasser. Zersetzt sich oberhalb 125° allmählich. — $KC_9H_{11}O_4S + H_2O$. Prismen. Löslich in Wasser. — $Cu(C_9H_{11}O_4S)_2 + 6H_2O$. Fast farblose Prismen. — $Cu(C_9H_{11}O_4S)_2 + 12H_2O$. Hellblaue Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_9H_{11}O_4S)_2 + 7H_2O$. Nadeln. — $Ba(C_9H_{11}O_4S)_2 + 4H_2O$. Krystalle. Löslich in kaltem Wasser. — $Zn(C_9H_{11}O_4S)_2 + 6H_2O$. Nadeln. — $Pb(C_9H_{11}O_4S)_2 + 6H_2O$. Krystalle. — $Ni(C_9H_{11}O_4S)_2 + 5H_2O$. Grünliche Krystalle.

4-Acetoxy-toluol-sulfonsäure-(3), Acetyl-p-kresol-sulfonsäure-(2) $C_9H_{10}O_5S = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus dem Natriumsalz der 4-Oxy-toluol-sulfonsäure-(3) und Essigsäureanhydrid bei 150° (ANSCHÜTZ, *A.* **415**, 75). — $NaC_9H_9O_5S$. Krystalle (aus Chloroform).

4-[Carbäthoxy-oxy]-toluol-sulfonsäure-(3), Carbäthoxy-p-kresol-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_{12}O_6S = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus dem Kaliumsalz der 4-Oxy-toluol-sulfonsäure-(3) und Chlorameisensäureäthylester in verd. Kalilauge (ZINCKE, ARNOLD, *B.* **50**, 118). — $KC_{10}H_{11}O_6S$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Methanol, schwerer in Wasser.

4-Acetoxy-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid $C_9H_9O_4ClS = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4-Acetoxy-toluol-sulfonsäure-(3) und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (ANSCHÜTZ, *A.* **415**, 75). — Krystalle (aus Petroläther). F: 55—56°. Kp_{20}: 165—170°. — Gibt in äther. Lösung bei Einw. von Ammoniak oder Diäthylamin die Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_4 < {O \cdot SO_2 \atop SO_2 \cdot O} > C_6H_3 \cdot CH_3$ (Syst. No. 3008).

4-[Carbäthoxy-oxy]-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid $C_{10}H_{11}O_5ClS = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 4-[Carbäthoxy-oxy]-toluol-sulfonsäure-(3) und Phosphorpentachlorid bei 130° (ZINCKE, ARNOLD, *B.* **50**, 119). — Krystalle (aus Benzin). F: 59°. Leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol und Benzin.

5-Brom-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3), 6-Brom-p-kresol-sulfonsäure-(2) $C_7H_7O_4BrS = HO \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 4-Oxy-toluol-sulfonsäure-(3) und Brom in essigsaurer Lösung (ZINCKE, KEMPF, *B.* **44**, 417). — $KC_7H_6O_4BrS$. Blätter (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Methylester $C_8H_9O_4BrS = HO \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot SO_3 \cdot CH_3$. Nadeln. F: 79—80° (ZINCKE, KEMPF, *B.* **44**, 417). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Benzin. Leicht löslich in Alkalien.

Äthylester $C_9H_{11}O_4BrS = HO \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. Prismen. F: 54—55° (ZINCKE, KEMPF, *B.* **44**, 417). Schwer löslich in Benzin, leicht in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig. Leicht löslich in Alkalien.

Chlorid $C_7H_6O_3ClBrS = HO \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot SO_2Cl$. *B.* Man trägt das Kaliumsalz der 5-Brom-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3) in Chlorsulfonsäure ein (ZINCKE, KEMPF, *B.* **44**, 418). — Nadeln (aus Benzin). F: 94—95°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und warmem Eisessig, löslich in Aceton, schwer löslich in Benzin. — Wird durch Zinkstaub und alkoh. Salzsäure zu 5-Brom-4-oxy-3-mercapto-toluol reduziert. Ziemlich beständig gegen Wasser oder gegen verd. Alkalien. Liefert bei weiterer Einw. von Chlorsulfonsäure oder beim Behandeln mit Kaliumacetat oder Natriumacetat in Aceton oder Äther eine in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung $(C_7H_5O_3BrS)_x$, die sich aus Anilin umkrystallisieren läßt.

5-Brom-4-acetoxy-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid $C_9H_8O_4ClBrS = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus 5-Brom-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (ZINCKE, KEMPF, *B.* **44**, 419). — Tafeln und Prismen (aus Benzin). F: 84—85°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Phosphorsäure-[6-brom-2-chlorsulfonyl-4-methyl-phenylester]-dichlorid $C_7H_5O_4Cl_3BrSP = Cl_2OP\cdot O\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot SO_2Cl$. *B.* Neben 5-Brom-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid bei der Einw. von Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid auf das Kaliumsalz der 5-Brom-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3) (ZINCKE, KEMPF, *B.* **44**, 418 Anm.). — Prismen (aus Benzin oder Benzol). F: 147°. — Wird durch Einw. von Wasser leicht zu 5-Brom-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3) verseift.

5-Nitro-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3), 6-Nitro-p-kresol-sulfonsäure-(2) $C_7H_7O_6NS = HO\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus p-Kresol durch eintägiges Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und Behandeln des erkalteten Reaktionsgemischs mit Salpetersäure (D: 1,25), neben 3.5-Dinitro-4-oxy-toluol (BORSCHE, FIEDLER, *B.* **46**, 2122 Anm. 2). Neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von 3-Nitro-4-oxy-toluol mit konz. Schwefelsäure (SCHULTZ, LÖW, *B.* **43**, 1901). Durch Nitrieren von 4-Oxy-toluol-sulfonsäure-(3) (SCH., L., *B.* **43**, 1902; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 134163; *C.* **1902** II, 919; *Frdl.* **6**, 912). — Gelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus Äther). F: 95° (B., F.). — $NH_4C_7H_6O_6NS$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol) (SCH., L.). Verknistert beim Erhitzen. Leicht löslich in Wasser, Eisessig und heißem Alkohol, schwer in Äther, Aceton, Chloroform, Ligroin und Benzol. Löslich in Alkalien mit blutroter Farbe, die auf Zusatz von Säuren in Gelb übergeht. Gibt mit Eisenchlorid eine violettrote Färbung, die auf Zusatz von Säuren verschwindet.

4-Oxy-toluol-disulfonsäure-(3.5), p-Kresol-disulfonsäure-(2.6) $C_7H_8O_7S_2$, s. Formel I (*S. 261*). *B.* Beim Erhitzen des Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfons aus p-Kresol Ergw. Bd. VI, S. 438) mit konz. Schwefelsäure auf 180° (ZEHENTER, *M.* **37**, 605). — Gibt in

I. (Benzolring mit CH_3 oben, HO_3S links, SO_3H rechts, OH unten)

II. (zwei Benzolringe, verbunden durch $\cdot O\cdot SO_2\cdot$ und $\cdot SO_2\cdot O\cdot$; linker Ring mit HO_3S oben und CH_3 links; rechter Ring mit CH_3 rechts und SO_3H unten)

wäßr. Lösung bei der Einw. von Chlor 3.5-Dichlor-4-oxy-toluol (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* **41**, 2034). Liefert bei Einw. von rauchender Schwefelsäure mit 60% SO_3-Gehalt bei 100° die Verbindung der Formel II (Syst. No. 3021) (ANSCHÜTZ, *A.* **415**, 80; vgl. RASCHIG, *Z. ang. Ch.* **25**, 1944). — $Na_2C_7H_6O_7S_2 + 4H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (A., *A.* **415**, 78).

4-Acetoxy-toluol-disulfonsäure-(3.5), Acetyl-p-kresol-disulfonsäure-(2.6) $C_9H_{10}O_8S_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(SO_3H)_2$. — $Na_2C_9H_8O_8S_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4-Oxy-toluol-disulfonsäure-(3.5) und Essigsäureanhydrid bei 120—130° (ANSCHÜTZ, *A.* **415**, 79).

Dichlorid $C_9H_8O_6Cl_2S_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4-Acetoxy-toluol-disulfonsäure-(3.5) und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (ANSCHÜTZ, *A.* **415**, 79). — Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 115°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

Bis-diäthylamid $C_{17}H_{28}O_6N_2S_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)[SO_2\cdot N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus dem Dichlorid (s. o.) und Diäthylamin in Äther (ANSCHÜTZ, *A.* **415**, 80). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 150°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform.

4. *Sulfonsäure des ω-Oxy-toluols (Benzylalkohols)* $C_7H_8O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot OH$.

Benzylalkohol-sulfonsäure-(2) $C_7H_8O_4S = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (*S. 261*). *B.* Das zugehörige Sulton $C_6H_4{<}{CH_2 \atop SO_2}{>}O$ (Syst. No. 2672) entsteht beim Kochen von benzaldehyd-o-sulfonsaurem Natrium mit Dimethylsulfat (GOLDBERGER, *M.* **37**, 134).

3. Sulfonsäure des 5-Oxy-1.3-dimethyl-benzols $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot OH$.

5-Oxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(4) $C_8H_{10}O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Sulfurieren von 5-Oxy-1.3-dimethyl-benzol mit Schwefelsäuremonohydrat oder Chlorsulfonsäure (RASCHIG, D. R. P. 283306; *C.* **1915** I, 926; *Frdl.* **12**, 161). — Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 102—103°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid eine intensive Farbreaktion.

(Benzolring mit CH_3 oben, HO links, CH_3 rechts, SO_3H unten)

4. Sulfonsäure des 4-Oxy-1-tert.-butyl-benzols $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

4-Oxy-1-tert.-butyl-benzol-sulfonsäure-(3), 4-tert.-Butyl-phenol-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_{14}O_4S$, s. nebenstehende Formel *(S. 265)*. *B.* {Durch Auflösen von 4-tert.-Butyl-phenol ... (LIEBMANN, *B.* **15**, 151, 1990}; ANSCHÜTZ, *A.* **415**, 83). — Krystalle. — Liefert bei der Einw. von Phosphoroxychlorid die Verbindung $(CH_3)_3C \cdot C_6H_3 <^{O \cdot SO_2}_{SO_2 \cdot O}> C_6H_3 \cdot C(CH_3)_3$ (Syst. No. 3008). — Gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. — $NaC_{10}H_{13}O_4S$. Krystalle (aus Wasser).

$C(CH_3)_3$ / $\cdot SO_3H$ / OH

4-Acetoxy-1-tert.-butyl-benzol-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_{16}O_5S = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. — $NaC_{12}H_{15}O_5S$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4-Oxy-1-tert.-butyl-benzol-sulfonsäure-(3) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° (ANSCHÜTZ, *A.* **415**, 83). Leicht löslich in Eisessig.

Chlorid $C_{12}H_{15}O_4ClS = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4-Acetoxy-1-tert.-butyl-benzol-sulfonsäure-(3) und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (ANSCHÜTZ, *A.* **415**, 84). — Krystalle (aus Chloroform oder Petroläther). F: 103°. Leicht löslich in Äther und Benzol.

5. Sulfonsäure des 4-Oxy-1-tert.-amyl-benzols $C_{11}H_{16}O = C_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

4-Oxy-1-tert.-amyl-benzol-sulfonsäure-(3), 4-tert.-Amyl-phenol-sulfonsäure-(2) $C_{11}H_{16}O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Sulfurieren von 4-tert.-Amyl-phenol mit konz. Schwefelsäure bei 70—80° (ANSCHÜTZ, *A.* **415**, 85). — Liefert bei Einw. von Phosphoroxychlorid die Verbindung $C_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 <^{SO_2 \cdot O}_{O \cdot SO_2}> C_6H_3 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3008). — Gibt mit Eisenchlorid eine kornblumenblaue Färbung. $NaC_{11}H_{15}O_4S$. Krystalle.

$(CH_3)_2C \cdot C_2H_5$ / $\cdot SO_3H$ / OH

4-Acetoxy-1-tert.-amyl-benzol-sulfonsäure-(3) $C_{13}H_{18}O_5S = C_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. — $NaC_{13}H_{17}O_5S$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4-Oxy-1-tert.-amyl-benzol-sulfonsäure-(3) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° (ANSCHÜTZ, *A.* **415**, 85).

Chlorid $C_{13}H_{17}O_4SCl = C_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4-Acetoxy-1-tert.-amyl-benzol-sulfonsäure-(3) und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (ANSCHÜTZ, *A.* **415**, 86). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 142—146°. Färbt sich an der Luft rot.

b) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O$.

5-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(8), ar. Tetrahydro-α-naphthol-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_{12}O_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus ar. Tetrahydro-α-naphthol bei 2-tägiger Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure (GREEN, ROWE, *Soc.* **113**, 963, 967). — Sehr leicht löslich in Wasser. — Spaltet beim Kochen mit verd. Säuren die Sulfogruppe ab. Reagiert in alkal. Lösung nicht mit Diazoniumverbindungen; in saurer Lösung wird die Sulfogruppe durch die entsprechende Arylazogruppe verdrängt. — $NaC_{10}H_{11}O_4S$ (bei 60°). Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. Zerfällt an der Luft zu einem amorphen Pulver.

OH / H_2C CH_2 / H_2C CH_2 / SO_3H

6-Nitro-5-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-sulfonsäure-(8), 2-Nitro-ar. tetrahydro-α-naphthol-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_{11}O_6NS = HO \cdot C_{10}H_9(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Nitrierung von ar. Tetrahydro-α-naphthol-sulfonsäure-(4) mit verd. Salpetersäure (GREEN, ROWE, *Soc.* **113**, 967). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 182°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 2-Nitro-ar.tetrahydro-α-naphthol.

c) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

1. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_8O$.

1. ***Sulfonsäuren des 1-Oxy-naphthalins (α-Naphthols)*** $C_{10}H_8O = C_{10}H_7 \cdot OH$.

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(2), Naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel *(S. 269)*. *B.* Man erhitzt das Natriumsalz der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) oder der Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.4) mit Naphthalin auf 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 237396;

OH / $\cdot SO_3H$

C. **1911** II, 651; *Frdl.* **10,** 177). — Das Kaliumsalz liefert mit Phosphoroxychlorid in Gegenwart von Pyridin in Chloroform die Verbindung $C_{10}H_6<^{O\cdot SO_2}_{SO_2\cdot O}>C_{10}H_6$ (Syst. No. 3008) (ANSCHÜTZ, *A.* **415,** 93).

1 - Acetoxy - naphthalin - sulfonsäure - (2), Acetyl - naphthol - (1) - sulfonsäure - (2) $C_{12}H_{10}O_5S = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. — $KC_{12}H_9O_5S$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 100°. (ANSCHÜTZ, *A.* **415,** 91). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol).

1 - Acetoxy - naphthalin - sulfonsäure - (2) - chlorid $C_{12}H_9O_4ClS = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 1-Acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(2) und Phosphorpentachlorid in Chloroform auf dem Wasserbad (ANSCHÜTZ, *A.* **415,** 92). — Krystallinisches Pulver (aus Ligroin). F: 87,5°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Benzol, Ligroin und Chloroform. — Gibt beim Schütteln mit Pyridin die Verbindung $C_{10}H_6<^{SO_2\cdot O}_{O\cdot SO_2}>C_{10}H_6$ (Syst. No. 3008).

1-Acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(2)-amid $C_{12}H_{11}O_4NS = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak-Gas in Äther (ANSCHÜTZ, *A.* **415,** 92). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Hat keinen scharfen Schmelzpunkt.

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), Naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel *(S. 270)*. *B.* Aus Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8) durch Einw. von elektrolytisch erzeugtem, ca. 0,01%igem Natriumamalgam (BAYER & Co., D. R. P. 255724; *C.* **1913** I, 478; *Frdl.* **11,** 217). — {Gibt ... mit Benzoldiazoniumchlorid 2-Benzolazo-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) ... *B.* **31,** 2157}; GATTERMANN, LIEBERMANN, *A.* **393,** 212); reagiert analog mit 4-Chlor-benzoldiazoniumsulfat (G., L.); die bei der Einw. von 3-Nitro-benzoldiazoniumsulfat und 4-Nitro-benzoldiazoniumsulfat entstehenden Azofarbstoffe geben bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure Gemische von 1-Oxy-2-amino-naphthalin-sulfonsäure-(3) und 1-Oxy-4-amino-naphthalin-sulfonsäure-(3), während die bei Einw. von 2.4.5-Trichlorbenzoldiazoniumsulfat, 2-Nitro-benzoldiazoniumsulfat und 2.4-Dinitro-benzoldiazoniumsulfat entstehenden Azofarbstoffe bei der Reduktion 1-Oxy-4-amino-naphthalin-sulfonsäure-(3) liefern (G., L.).

OH / SO_3H (Formel)

6-Chlor-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_7O_4ClS = HO\cdot C_{10}H_5Cl\cdot SO_3H$ *(S. 271)*. Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: LEVINSTEIN, LEVINSTEIN Ltd., D. R. P. 258974; *C.* **1913** I, 1642; *Frdl.* **11,** 449.

1 - Oxy - naphthalin - sulfonsäure - (4), Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4), Nevile-Winthersche Säure $C_{10}H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel *(S. 271)*. *B.* Aus Naphthionsäure beim Erhitzen mit 9%iger schwefliger Säure oder 20%iger unterphosphoriger Säure auf 100° und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Natronlauge (FRANZEN, KEMPF, *B.* **50,** 103). — Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Naphthalin auf 160—170° entsteht Naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) (BAYER & Co., D. R. P. 237396; *C.* **1911** II, 651; *Frdl.* **10,** 177). Zur Einw. von $NaHSO_3$-Lösung vgl. noch WOROSHZOW, Ж. **47,** 1689; *A. ch.* [9] **7, 53.** Das Natriumsalz liefert mit Mercuriacetat in Wasser das Natriumsalz der 2-Acetoxymercuri-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (BRIEGER, SCHULEMANN, *J. pr.* [2] **89,** 138). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* 7. Aufl., Bd. II, S. 396; vgl. a. WÜLFING, DAHL & Co., D. R. P. 270670; *C.* **1914** I, 931; *Frdl.* **11,** 457. Überführung in künstliche Gerbstoffe durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 120°: Deutsch-koloniale Gerb- und Farbstoff-Ges., D. R. P. 293042; *C.* **1916** II, 290; *Frdl.* **12,** 591; durch Behandlung mit Formaldehyd in wäßr. Lösung: D.-k. G.- u. F.-Ges., D. R. P. 305795; *C.* **1918** II, 237; *Frdl.* **13,** 700. — **Ammoniumsalz.** Vgl. darüber MC MASTER, WRIGHT, *Am. Soc.* **40,** 690.

OH / SO_3H (Formel)

S. 271, Z. 29 v. u. statt „D. R. P. 1486" lies „Deutsche Patentanmeldung D. 1486 [1883]".

1 - Methoxy - naphthalin - sulfonsäure - (4), [Naphthol - (1) - methyläther] - sulfonsäure-(4) $C_{11}H_{10}O_4S = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Aus Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (WOROSHZOW, Ж. **42,** 1464; *C.* **1911** I, 650; II, 611). — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,4) in Gegenwart von Harnstoff und Natriumdicarbonat 4-Nitro-1-methoxy-naphthalin. — $NaC_{11}H_9O_4S + 3H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Verwittert an der Luft. Leicht löslich in Wasser. — **Bariumsalz.** Krystalle. Schwer löslich in heißem Wasser.

1 - [Carbäthoxy - oxy] - naphthalin - sulfonsäure - (4), Carbäthoxy - naphthol - (1) - sulfonsäure-(4) $C_{13}H_{12}O_6S = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Aus Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) und Chlorameisensäureäthylester in alkal. Lösung (ZINCKE, RUPPERSBERG, *B.* **48,** 122). — $NaC_{13}H_{11}O_6S$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser.

1-[Carbäthoxy-oxy]-naphthalin-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_{13}H_{11}O_5ClS = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 1-[Carbäthoxy-oxy]-naphthalin-sulfonsäure-(4) und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (ZINCKE, RUPPERSBERG, *B.* **48**, 123). — Krystalle (aus Eisessig oder Benzol), Prismen (aus Benzin). F: 84°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Eisessig, Benzin und Äther. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und etwas konz. Salzsäure in Alkohol 4-[Carbäthoxy-oxy]-1-mercapto-naphthalin.

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5), Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel *(S. 273)*. Liefert beim Erhitzen mit $NaHSO_3$-Lösung das Dinatriumsalz des sauren Schwefligsäureesters (s. u.) (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1691; *C.* **1916** II, 258; *A. ch.* [9] **7**, 54). {Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) gibt ... mit Benzoldiazoniumchlorid 2-Benzolazo-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5) ... (GATTERMANN, SCHULZE, *B.* **30**, 51)}; analog verlaufen die Umsetzungen mit p-Chlor-diazobenzol und mit Diazobenzol-p-sulfonsäure, während bei der Einw. der Diazoverbindungen aus 2.5-Dichlor-anilin, 2.4.5-Trichlor-anilin, o-, m- und p-Nitroanilin, 4-Chlor-3-nitro-anilin, 2.4-Dinitro-anilin und 3-Nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) Azofarbstoffe entstehen, die bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure und nachfolgenden Behandlung mit Natriumamalgam und schwefliger Säure 4-Amino-naphthol-(1) liefern (GATTERMANN, LIEBERMANN, *A.* **393**, 211). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 252916, 264684; *C.* **1912** II, 1759; **1913** II, 1350; *Frdl.* **11**, 384, 385. Überführung in künstliche Gerbstoffe durch Einw. von Formaldehyd in wäßr. Lösung: BASF, D. R. P. 291457; *C.* **1916** I, 864; *Frdl.* **12**, 585; Deutsch-koloniale Gerb- u. Farbstoff-Ges., D. R. P. 303640, 305795; *C.* **1918** I, 500; II, 237; *Frdl.* **13**, 700, 703. — Ammoniumsalz. Vgl. hierüber MC MASTER, WRIGHT, *Am. Soc.* **40**, 691.

OH / HO_3S (Strukturformel)

1-[Carbäthoxy-oxy]-naphthalin-sulfonsäure-(5), Carbäthoxy-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{13}H_{12}O_6S = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) und Chlorameisensäureäthylester in alkal. Lösung (RENNERT, *B.* **48**, 462). — $NaC_{13}H_{11}O_6S$. Fast farblose Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

Saurer Schwefligsäureester der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_8O_6S_2 = HO_2S \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. — $Na_2C_{10}H_6O_6S_2$. *B.* Beim Erhitzen von Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) mit $NaHSO_3$-Lösung (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1691; *C.* **1916** II, 258; *A. ch.* [9] **7**, 54). Hygroskopische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol.

1-[Carbäthoxy-oxy]-naphthalin-sulfonsäure-(5)-chlorid $C_{13}H_{11}O_5ClS = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 1-[Carbäthoxy-oxy]-naphthalin-sulfonsäure-(5) und Phosphorpentachlorid (RENNERT, *B.* **48**, 462). — Nadeln (aus Benzin). F: 79°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol. — Liefert bei der Reduktion mit $NaHSO_3$-Lösung in Gegenwart von Natriumdicarbonat 1-[Carbäthoxy-oxy]-naphthalin-sulfinsäure-(5). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Alkohol 5-[Carbäthoxy-oxy]-1-mercapto-naphthalin.

2.4-Dinitro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_6O_8N_2S = HO \cdot C_{10}H_4(NO_2)_2 \cdot SO_3H$ *(S. 275)*. Diffusion von Naphtholgelb S in Wasser: VIGNON, *C. r.* **150**, 620; *Bl.* [4] **7**, 293; HERZOG, POLOTZKY, *Ph. Ch.* **87**, 450; in Gelatine: H., P. Absorptionsspektrum von Naphtholgelb S in wäßr. Lösung: MASSOL, FAUCON, *Bl.* [4] **13**, 701; Absorptionsspektrum von mit Naphtholgelb S angefärbter Gelatine: HNATEK, *Z. wiss. Phot.* **15**, 140; *C.* **1915** II, 1231. Bestimmung von Naphtholgelb S durch Titration mit $Na_2S_2O_4$: SIEGMUND, *M.* **33**, 1443; durch Titration mit Titantrichlorid oder mit Methylenblau: SALVATERRA, *M.* **34**, 255.

Saurer Schwefligsäureester der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(8) $C_{10}H_8O_6S_2 = HO_2S \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$. — $Na_2C_{10}H_6O_6S_2$. *B.* Beim Erhitzen von Naphthol-(1)-sulfonsäure-(8) *(Hptw., S. 275)* mit $NaHSO_3$-Lösung (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1692; *C.* **1916** II, 258; *A. ch.* [9] **7**, 55). Blättchen.

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.4), Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.4) $C_{10}H_8O_7S_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 276)*. *B.* Aus Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.4.8) durch Einw. von elektrolytisch erzeugtem, ca. 0,01%igem Natriumamalgam (BAYER & Co., D. R. P. 255724; *C.* **1913** I, 478; *Frdl.* **11**, 217). — Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit Naphthalin auf 160—170° das Natriumsalz der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) (B. & Co., D. R. P. 237396; *C.* **1911** II, 651; *Frdl.* **10**, 177).

OH / SO_3H / SO_3H (Strukturformel)

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.7), Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.7) $C_{10}H_8O_7S_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 278*). *B.* Durch Kochen von Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.5.7) mit Zinkstaub und verd. Natronlauge (KALLE & Co., D. R. P. 233934; *C.* **1911** I, 1468; *Frdl.* **10**, 184).

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.8), Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8) $C_{10}H_8O_7S_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 278*). Liefert bei Einw. von elektrolytisch erzeugtem, ca. 0,01%igem Natriumamalgam Naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (BAYER & Co., D. R. P. 255724; *C.* **1913** I, 478; *Frdl.* **11**, 217).

1-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(2.4.8), Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(2.4.8) $C_{10}H_8O_{10}S_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 280*). Liefert bei der Einw. von elektrolytisch erzeugtem, ca. 0,01%igem Natriumamalgam Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.4) (BAYER & Co., D. R. P. 255724; *C.* **1913** I, 478; *Frdl.* **11**, 217).

1-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(3.5.7), Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.5.7) $C_{10}H_8O_{10}S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.5.7) durch Diazotieren und Kochen mit Wasser (KALLE & Co., Deutsche Patentanmeldung K 12732 [1895]; *Frdl.* **4**, 580). — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und verd. Natronlauge Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.7) (K. & Co., D. R. P. 233934; *C.* **1911** I, 1468; *Frdl.* **10**, 184).

2. *Sulfonsäuren des 2-Oxy-naphthalins (β-Naphthols)* $C_{10}H_8O = C_{10}H_7\cdot OH$.

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel (*S. 281*). Das Natriumsalz liefert mit rauchender Schwefelsäure von 40% SO_3-Gehalt bei 120—130° bei 8-stündiger Einw. Naphthol-(2)-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7), bei 2-tägiger Einw. eine Verbindung $C_{20}H_{12}O_{24}S_8$ (s. u.) (ANSCHÜTZ, *A.* **415**, 95).

Verbindung $C_{20}H_{12}O_{24}S_8$ $\left[\text{wahrscheinlich } (HO_3S)_3C_{10}H_3{<}{\begin{smallmatrix}O\cdot SO_2\\ SO_2\cdot O\end{smallmatrix}}{>}C_{10}H_3(SO_3H)_3\right]$. *B.* s. o. — Zerfließliche Nadeln (ANSCHÜTZ, *A.* **415**, 95). Färbt sich an der Luft braun. — $Na_6C_{20}H_6O_{24}S_8$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Fluoresciert in alkal. Lösung schwach grün; beim Kochen mit Natronlauge schlägt die Fluorescenz in Bläulichgrün um.

2-Acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(1), Acetyl-naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) $C_{12}H_{10}O_5S = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. — $NaC_{12}H_9O_5S$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (ANSCHÜTZ, *A.* **415**, 89). Rötliche Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser.

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid, Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_{10}H_7O_3ClS = HO\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus 2-Acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid durch kurzes Erwärmen mit verd. Natronlauge (ANSCHÜTZ, *A.* **415**, 90). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform. — Gegen Wasser beständig.

2-Acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_{12}H_9O_4ClS = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 2-Acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(1) und Phosphorpentachlorid in Chloroform (ANSCHÜTZ, *A.* **415**, 90). — Krystalle (aus Ligroin). F: 115,5°.

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6), Schaeffersche Säure $C_{10}H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel (*S. 282*). *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Erhitzen von β-Naphthol mit 1 Mol Amidosulfonsäure auf 160° (K. A. HOFMANN, BIESALSKI, *B.* **45**, 1397). — Zur *Darst.* vgl. H. E. FIERZ-DAVID, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 3. Aufl. [Berlin 1924], S. 40. — Das Natriumsalz liefert in wäßr. Lösung mit Mercurichlorid das Chlorid, mit Mercuriacetat das Acetat der 1-Hydroxymercuri-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 2354) (AGFA, D. R. P. 143726; *C.* **1903** II, 474; *Frdl.* **7**, 716; BRIEGER, SCHULEMANN, *J. pr.* [2] **89**, 136). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* 7. Aufl., Bd. II [Leipzig 1932], S. 397; vgl. a. Höchster Farbw., D. R. P. 261555; *C.* **1913** II, 326; *Frdl.* **11**, 386. Überführung in künstliche Gerbstoffe: Deutsch-koloniale Gerb- und Farbstoff-Ges., D. R. P. 293042, 293693, 303640, 305795, 306132; *C.* **1916** II, 290, 532; **1918** I, 500; II, 237, 325; *Frdl.* **12**, 591, 592; **13**, 700, 702, 703; BASF, D. R. P. 301451,

305855; *C.* **1917** II, 787; **1918** II, 239; *Frdl.* **13**, 691, 696. — Gibt mit Eisenchlorid zunächst eine blaue Färbung, die bei Zusatz von überschüssigem Eisenchlorid in Grün übergeht (H., Bie.). — Das **Natriumsalz** krystallisiert mit 2 Mol Krystallwasser (Br., Sch.).

2-[Carbäthoxy-oxy]-naphthalin-sulfonsäure-(6), Carbäthoxy-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{13}H_{12}O_6S = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Aus Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) und Chlorameisensäureäthylester in verd. Natronlauge (Zincke, Dereser, *B.* **51**, 354). — $NaC_{13}H_{11}O_6S$. Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)-phenylester, Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)-phenylester $C_{16}H_{12}O_4S = HO\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Oxy-naphthoesäure-(1)-sulfochlorid-(6) und Natriumphenolat in Wasser bei ca. 80° (Bayer & Co., D. R. P. 278091; *C.* **1914** II, 965; *Frdl.* **12**, 178). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 131°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. Löslich in Natronlauge, unlöslich in Sodalösung. — Gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure einen Azofarbstoff, der Wolle orange färbt (B. & Co., D. R. P. 274082; *C.* **1914** I, 1983; *Frdl.* **12**, 325).

2-[Carbäthoxy-oxy]-naphthalin-sulfonsäure-(6)-chlorid $C_{13}H_{11}O_5ClS = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 2-[Carbäthoxy-oxy]-naphthalin-sulfonsäure-(6) und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (Zincke, Dereser, *B.* **51**, 354). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 118°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Eisessig, schwer in Benzin. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Alkohol 6-[Carbäthoxy-oxy]-2-mercapto-naphthalin. Gegen Wasser und Alkohol ziemlich beständig.

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)-amid, Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)-amid $C_{10}H_9O_3NS = HO\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von Ammoniak-Gas in eine benzolische Suspension von 2-Oxy-naphthoesäure-(1)-sulfochlorid-(6) und Erhitzen des Reaktionsproduktes für sich oder in Lösung (Bayer & Co., D. R. P. 278091; *C.* **1914** II, 965; *Frdl.* **12**, 178). — Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 237—239°.

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)-dimethylamid, Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)-dimethylamid $C_{12}H_{13}O_3NS = HO\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Umsetzen von 2-Oxy-naphthoesäure-(1)-sulfochlorid-(6) mit Dimethylamin in Wasser und mehrmaliges Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus verd. Essigsäure (Bayer & Co., D. R. P. 278091; *C.* **1914** II, 965; *Frdl.* **12**, 178). — Blättchen. F: 125°.

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7), Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7), F-Säure $C_{10}H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel (*S. 285*). Einw. von Formaldehyd in wäßr. Lösung: Deutsch-koloniale Gerb- u. Farbstoff-Ges., D. R. P. 305795; *C.* **1918** II, 237; *Frdl.* **13**, 700.

[Formel: $HO_3S\cdot$ Naphthalinring $\cdot OH$]

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8), Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8), Croceinsäure $C_{10}H_8O_4S$, s. nebenstehende Formel (*S. 286*). Zur Trennung von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) vgl. noch Maxim, D. R. P. 293982; *C.* **1916** II, 619; *Frdl.* **13**, 282. — Anwendung als Komponente von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* 7. Aufl., Bd. II, S. 397; vgl. ferner Bayer & Co., D. R. P. 222930; *C.* **1910** II, 257; *Frdl.* **10**, 858.

[Formel: HO_3S, Naphthalinring, OH]

S. 286, Textzeile 10 u. 9 v. u. streiche den Passus „oder mit Alkohol ... B. **22**, *454)“.*

2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6), R-Säure $C_{10}H_8O_7S_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 288*). *B.* Aus Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) durch Einw. von elektrolytisch erzeugtem, ca. 0,01%igem Natriumamalgam (Bayer & Co., D. R. P. 255724; *C.* **1913** I, 478; *Frdl.* **11**, 217). — Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* 7. Aufl., Bd. II, S. 398; vgl. ferner Agfa, D. R. P. 260601; *C.* **1913** II, 107; *Frdl.* **11**, 459.

[Formel: $HO_3S\cdot$ Naphthalinring $\cdot OH$, $\cdot SO_3H$]

2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.7), Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.7) $C_{10}H_8O_7S_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 289*).

[Formel: $HO_3S\cdot$ Naphthalinring $\cdot OH$, $\cdot SO_3H$]

S. 289, Zeile 10 v. u. statt „D. R. P. 44079“ lies „D. R. P. 44070“.

2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(6.8), Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8), G-Säure $C_{10}H_8O_7S_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 290*). Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen (z. B. Polarrot G, *Schultz, Tab.* 7. Aufl. No. 379) vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., Bd. II, S. 398; vgl. ferner Bayer & Co., D. R. P. 222930; *C.* **1910** II, 257; *Frdl.* **10**, 858; Geigy A. G., D. R. P. 261047; *C.* **1913** II, 196; *Frdl.* **11**, 389.

[Formel: HO_3S, Naphthalinring $\cdot OH$, $HO_3S\cdot$]

2-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(3.6.8), Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) $C_{10}H_8O_{10}S_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 291)*. Liefert bei der Einw. von elektrolytisch erzeugtem, ca. 0,01%igem Natriumamalgam Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (BAYER & Co., D. R. P. 255724; *C.* **1913** I, 478; *Frdl.* **11**, 217).

2-Oxy-naphthalin-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7), Naphthol-(2)-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7) $C_{10}H_8O_{13}S_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 292)*. *B.* Man erhitzt das Natriumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) 8 Stdn. mit rauchender Schwefelsäure von 40% SO_3-Gehalt auf 120—130° (ANSCHÜTZ, *A.* **415**, 95).

2. Sulfonsäure des 2-Oxy-1-methyl-naphthalins $C_{11}H_{10}O = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot OH$.

2-Oxy-1-methyl-naphthalin-sulfonsäure-(1[1]), [2-Oxy-naphthyl-(1)]-methansulfonsäure $C_{11}H_{10}O_4S = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus β-Naphthol, Formaldehyd und Na_2SO_3 in wäßr. Lösung bezw. Suspension auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D. R. P. 87335; *Frdl.* **4**, 97). — Blättchen (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol (B. & Co.). — Gibt beim Erhitzen mit Alkalien auf 190° 2.2'-Dioxy-[di-naphthyl-(1)-methan] (B. & Co.). Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 140—160° eine rote amorphe Verbindung $C_{33}H_{26}O_4$, die mit Metallsalzen Farblacke bildet (WICHELHAUS, D. R. P. 257835; *C.* **1913** I, 1315; *Frdl.* **11**, 736). Reagiert nicht mit Diazoverbindungen (B. & Co.). — Die Lösung des Natriumsalzes gibt mit Eisenchlorid eine grünblaue Färbung (B. & Co.). — Bariumsalz. Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser (B. & Co.).

d) Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O$.

1. Sulfonsäure des Triphenylcarbinols $C_{19}H_{16}O = (C_6H_5)_3C\cdot OH$.

α-Oxy-triphenylmethan-sulfonsäure-(2)-methylamid, Triphenylcarbinol-sulfonsäure-(2)-methylamid $C_{20}H_{19}O_3NS = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 294)*. Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei 50° oder von rauchender Salzsäure bei 150° das Sultam $C_6H_4<^{C(C_6H_5)_2}_{SO_2}>N\cdot CH_3$ (Syst. No. 4202) (COBB, FULLER, *Am.* **45**, 607; vgl. SACHS, v. WOLFF, LUDWIG, *B.* **37**, 3267).

2. Sulfonsäure des 4.4'-Dimethyl-triphenylcarbinols $C_{21}H_{20}O = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5)\cdot OH$.

α-Oxy-4.4'-dimethyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(2'')-methylamid, 4.4'-Dimethyl-triphenyl-carbinol-sulfonsäure-(2'')-methylamid $C_{22}H_{23}O_3NS = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von N-Methyl-saccharin mit p-Tolylmagnesiumbromid und Zerlegung des Reaktionsproduktes mit Wasser und verd. Schwefelsäure (COBB, FULLER, *Am.* **45**, 608). — Krystalle (aus Aceton). F: 243° (unkorr.). Schwer löslich in absol. Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin. — Wird durch rauchende Salzsäure bei 200° oder durch konz. Schwefelsäure bei 70° nicht verändert.

2. Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen.

a) Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2$.

1. Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_6H_6O_2$.

1. *Sulfonsäuren des 1.2-Dioxy-benzols (Brenzcatechins)* $C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$.

1.2-Dioxy-benzol-sulfonsäure-(3?), Brenzcatechin-sulfonsäure-(3?) $C_6H_6O_5S = (HO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$ *(S. 294)*. Ist als Brenzcatechin-sulfonsäure-(4) erkannt worden (GENTSCH, *B.* **43**, 2018).

1.2-Dioxy-benzol-sulfonsäure-(4), Brenzcatechin-sulfonsäure-(4) $C_6H_6O_5S$, s. nebenstehende Formel *(S. 295)*. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. (S. 294)* als Brenzcatechin-sulfonsäure-(3?) beschriebenen Verbindung zu (Gentsch, *B.* **43**, 2018). — *B.* Bei der Sulfurierung von Brenzcatechin (G.; vgl. Cousin, *C. r.* **117**, 113; *A. ch.* [7] **13**, 508). Man erhitzt 3.4-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1) mit Kalilauge oder Kalkmilch in kupfernen Gefäßen unter Druck auf 200—220° (Boehringer & Söhne, D. R. P. 284533, 286266; *C.* **1915** II, 168, 566; *Frdl.* **12**, 157, 158). — Liefert in alkal. Lösung mit überschüssigem Methyljodid Veratrol-sulfonsäure-(4) (Paul, *B.* **39**, 4094; G., *B.* **43**, 2019), mit ca. 1 Mol Methyljodid überwiegend 2-Oxy-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4) (G., D. R. P. 248155; *C.* **1912** II, 214; *Frdl.* **10**, 1095). — $Ba(C_6H_5O_5S)_2 + 4H_2O$. Prismen oder Nadeln (aus Wasser) (G., *B.* **43**, 2019). Wird bei 125° wasserfrei; das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch.

OH
· OH
SO_3H

2-Oxy-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4), höherschmelzende Guajacolsulfonsäure $C_7H_8O_5S = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot SO_3H$ *(S. 295)*. *B.* Aus Brenzcatechin-sulfonsäure-(4) und ca. 1 Mol Methyljodid in wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (Gentsch, D. R. P. 248155; *C.* **1912** II, 214; *Frdl.* **10**, 1095). — Bromierung und Jodierung: Krauss, Crede, *Am. Soc.* **39**, 1432. — Über „Thiocol" vgl. den folgenden Artikel.

1-Oxy-2-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4), niedrigerschmelzende Guajacolsulfonsäure $C_7H_8O_5S = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot SO_3H$ *(S. 295)*. Bromierung und Jodierung: Krauss, Crede, *Am. Soc.* **39**, 1432. — Kaliumsalz. Über die Zusammensetzung des Arzneimittels „Thiocol" vgl. Rupp, v. Brixen, *Ar.* **264**, 698. Löslichkeit von Thiocol in Wasser und in Alkohol: Grau, *C.* **1919** IV, 337. Prüfung von Thiocol auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 372; vgl. ferner Rupp, *Ar.* **256**, 192; R., v. Brixen, *Ar.* **264**, 702; Grau, *C.* **1919** IV, 337, 433; **1920** II, 476, 788; **1921** II, 684.

1.2-Dimethoxy-benzol-sulfonsäure-(4), Veratrol-sulfonsäure-(4) $C_8H_{10}O_5S = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot SO_3H$ *(S. 296)*. *B.* {....aus dem Kaliumsalz der Brenzcatechin-sulfonsäure-(4) .... (Paul, *B.* **39**, 4094}; Gentsch, *B.* **43**, 2019). — $KC_8H_9O_5S + 1^1/_2H_2O$.

1.2-Dimethoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid, Veratrol-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_8H_9O_4ClS = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot SO_2Cl$ *(S. 297)*. *B.* Aus Veratrol und Chlorsulfonsäure in Chloroform (Brown, Robinson, *Soc.* **111**, 953). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 71° (B., R.), 74° (Gentsch, *B.* **43**, 2020). — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,42) 5-Nitro-1.2-dimethoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid (B., R.).

1.2-Dimethoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-amid, Veratrol-sulfonsäure-(4)-amid $C_8H_{11}O_4NS = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot NH_2$ *(S. 297)*. F: 136° (Brown, Robinson, *Soc.* **111**, 953), 135° (Gentsch, *B.* **43**, 2020).

Arsensäure-tris-[3-jod-5-sulfo-2-oxy-phenylester] $C_{18}H_{12}O_{16}I_3S_3As = AsO[O\cdot C_6H_2I(OH)\cdot SO_3H]_3$. — $Na_3C_{18}H_9O_{16}I_3S_3As$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 2.6-Dijod-phenol-sulfonsäure-(4) und arsensaurem Silber in Wasser bei 60° (Wolffenstein, D. R. P. 239073; *C.* **1911** II, 1392; *Frdl.* **10**, 1253).

5-Nitro-1.2-dimethoxy-benzol-sulfonsäure-(4), 5-Nitro-veratrol-sulfonsäure-(4) $C_8H_9O_7NS = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Chlorid (s. u.) bei kurzem Kochen mit 10%iger Kalilauge (Brown, Robinson, *Soc.* **111**, 953). — Liefert beim Kochen mit Salpetersäure 4.5-Dinitro-veratrol. — $KC_8H_8O_7NS$ (bei 100°). Gelbes Krystallpulver.

Chlorid $C_8H_8O_6NClS = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus Veratrol-sulfonsäure-(4)-chlorid und Salpetersäure (D: 1,42) (Brown, Robinson, *Soc.* **111**, 953). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 128°.

Amid $C_8H_{10}O_6N_2S = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot SO_2\cdot NH_2$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 132° (Brown, Robinson, *Soc.* **111**, 954).

1.2-Dioxy-benzol-disulfonsäure-(3.5), Brenzcatechin-disulfonsäure-(3.5) $C_6H_6O_8S_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 297)*. *B.* Durch Erhitzen von 6-Chlor-phenol-disulfonsäure-(2.4) bezw. 6-Brom-phenol-disulfonsäure-(2.4) mit wäßr. Natronlauge auf 180—190° bezw. auf 160° (Fahlberg, List & Co., D. R. P. 276273; *C.* **1914** II, 280; *Frdl.* **12**, 162).

OH
· OH
$HO_3S\cdot$ · SO_3H

4.5-Dibrom-brenzcatechin-disulfonsäure-(3.6) $C_6H_4O_8Br_2S_2 = (HO)_2C_6Br_2(SO_3H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Schütteln einer Benzol-Lösung von Tetrabrom-o-chinon mit Kaliumsulfit-Lösung (Jackson, Beggs, *Am. Soc.* **38**, 679). — Bei der elektrolytischen Oxydation einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes entsteht Pentabromaceton. Das Kaliumsalz gibt bei Einw. von konz. Salpetersäure in der Kälte ein rotes Salz, das beim Behandeln mit Wasser in das Trikaliumsalz der Euthiochronsäure (S. 92) übergeht. Beim Kochen des Kaliumsalzes mit Kalilauge erhält man das Tetrakaliumsalz der Euthiochronsäure. —

$K_2C_6H_2O_8Br_2S_2$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Gibt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. — $CaC_6H_2O_8Br_2S_2 + 4H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $BaC_6H_2O_8Br_2S_2 + 3H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

2. ***Sulfonsäuren des 1.3-Dioxy-benzols (Resorcins)*** $C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$.

1.3-Dioxy-benzol-sulfonsäure-(4), Resorcin-sulfonsäure-(4) $C_6H_6O_5S$, s. nebenstehende Formel *(S. 298)*. Gibt mit 2-[4-Dimethylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure in Gegenwart von starker Schwefelsäure Dimethylrhodolsulfonsäure (Syst. No. 2939) (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 244652; *C.* **1912** I, 1066; *Frdl.* **10**, 236).

[Formel: Benzolring mit OH, ·OH, SO_3H]

1.3-Dioxy-benzol-disulfonsäure-(4.6), Resorcin-disulfonsäure-(4.6) $C_6H_6O_8S_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 299)*. Das Kaliumsalz gibt mit Phosphorpentachlorid bei 140—150° 4.6-Dichlor-benzol-disulfonsäure-(1.3)-dichlorid (POLLAK, WIENERBERGER, *M.* **35**, 1471). Resorcin-disulfonsäure-(4.6) liefert mit 2-[4-Dimethylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure in Gegenwart von starker Schwefelsäure Dimethylrhodolsulfonsäure (Syst. No. 2939) (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 244652, 244653; *C.* **1912** I, 1066; *Frdl.* **10**, 236, 239).

[Formel: Benzolring mit OH, HO_3S·, ·OH, SO_3H]

1.3-Dimethoxy-benzol-disulfonsäure-(4.6), Resorcindimethyläther-disulfonsäure-(4.6) $C_8H_{10}O_8S_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(SO_3H)_2$. *B.* Durch Sulfurierung von Resorcindimethyläther mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure (POLLAK, WIENERBERGER, *M.* **35**, 1482). Durch Behandeln des Kaliumsalzes der Resorcin-disulfonsäure-(4.6) mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung und Kochen des Reaktionsproduktes mit Kalilauge (P., W., *M.* **35**, 1481). — Krystalle. — $K_2C_8H_8O_8S_2$. Hellgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). Schmeckt sehr bitter.

1.3-Dimethoxy-benzol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid $C_8H_8O_6Cl_2S_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 1.3-Dimethoxy-benzol-disulfonsäure-(4.6) und Phosphorpentachlorid bei 140—150° (POLLAK, WIENERBERGER, *M.* **35**, 1483). — Gelbliche, rhombische Prismen (aus Essigester). F: 175—178°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Benzol und Essigester, sehr wenig in Ligroin. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Gegenwart von Alkohol 2.4-Dimethoxy-1.5-dimercapto-benzol; bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure erhält man überwiegend Resorcindimethyläther (P., W.). Gibt beim Erhitzen mit Thionylchlorid auf 170° im Einschlußrohr eine Verbindung $C_8H_6O_2Cl_4$ (Nadeln aus Eisessig; F: 95—98°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Eisessig) (P., SCHADLER, *M.* **39**, 147).

2-Nitro-resorcin-disulfonsäure-(4.6) $C_6H_5O_{10}NS_2 = (HO)_2C_6H(NO_2)(SO_3H)_2$ *(S. 299)*. Liefert mit 2-[4-Dimethylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure in Gegenwart von konz. Schwefelsäure einen Beizenfarbstoff der Rhodolreihe (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 245231; *C.* **1912** I, 1268; *Frdl.* **10**, 241).

1.3-Bis-methylmercapto-benzol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid, Dithioresorcin-dimethyläther-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid $C_8H_8O_4Cl_2S_4 = (CH_3\cdot S)_2C_6H_2(SO_2Cl)_2$. *B.* Durch Sulfurieren von Dithioresorcindimethyläther mit konzentrierter oder besser mit rauchender Schwefelsäure und Erhitzen des Natriumsalzes der entstandenen Disulfonsäure mit Phosphorpentachlorid auf 140—150° (POLLAK, *M.* **35**, 1459, 1460). — Blättchen (aus Benzol). Zersetzt sich bei 170—176°. Sehr wenig löslich in Äther und Ligroin, schwer in kaltem Essigester, Chloroform und Benzol. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure 1.5-Dimercapto-2.4-bis-methylmercapto-benzol. Liefert beim Erhitzen mit Thionylchlorid im Rohr auf 190—200° 1.2.4.5-Tetrachlor-benzol.

3. ***Sulfonsäuren des 1.4-Dioxy-benzols (Hydrochinons)*** $C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$.

1.4-Dioxy-benzol-sulfonsäure-(2), Hydrochinonsulfonsäure $C_6H_6O_5S$, s. nebenstehende Formel *(S. 300)*. *B.* Kinetik der Bildung durch Sulfurierung von Hydrochinon mit Schwefelsäure von verschiedener Konzentration bei Temperaturen zwischen 50° und 100°: PINNOW, *Z. El. Ch.* **21**, 380; **23**, 243. Bei der Einw. von Sauerstoff auf Na_2SO_3 enthaltende Hydrochinon-Lösungen (P., *C.* **1912** II, 1601; **1914** I, 102). Neben Hydrochinon bei der Reduktion von Chinon mit schwefliger Säure (DODGSON, *Soc.* **105**, 2438). Bei der Einw. von Natriumsulfit auf Chinon (P., *J. pr.* [2] **89**, 541; D., *Soc.* **105**, 2441). Durch Erhitzen von

[Formel: Benzolring mit OH, ·SO_3H, OH]

2.5-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1) mit Natronlauge auf 200° in einem Kupferkessel (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 284533; *C.* **1915** II, 168; *Frdl.* **12**, 157). — *Darst.* durch Sulfurieren von Hydrochinon: P., *Z. El. Ch.* **21**, 387. — Gibt bei der Oxydation mit FEHLINGscher Lösung geringe Mengen 2.5-Dioxy-chinon-sulfonsäure-(3) (P., *J. pr.* [2] **98**, 90; vgl. *Fr.* **50**, 159, 160). — $NaC_6H_5O_5S$. Blättchen (aus Methanol) (P., *Z. wiss. Phot.* **13** [1914], 44; *J. pr.* [2] **89**, 541; D., *Soc.* **105**, 2438).

3 (oder 5)-Chlor-hydrochinon-sulfonsäure-(2) $C_6H_5O_5ClS = (HO)_2C_6H_2Cl \cdot SO_3H$. *B.* Aus Chlorhydrochinon und rauchender Schwefelsäure (15% SO_3-Gehalt) bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur (SEYEWETZ, PARIS, *Bl.* [4] **13**, 487). — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 3(oder 5)-Chlor-chinon-sulfonsäure-(2). Reduziert Silbernitrat-Lösung. Wirkt in alkal. Lösung als photographischer Entwickler. — $NaC_6H_4O_5S$. Blättchen (aus Wasser). Löslich in kaltem Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

6-Chlor-hydrochinon-sulfonsäure-(2) $C_6H_5O_5ClS = (HO)_2C_6H_2Cl \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus dem Natriumsalz der Chinonsulfonsäure durch Einw. von 2 Mol 33%iger Salzsäure bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur (SEYEWETZ, *C. r.* **156**, 901; S., PARIS, *Bl.* [4] **13**, 489). — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 6-Chlor-chinon-sulfonsäure-(2). Reduziert Silbernitrat-Lösung. Wirkt in alkal. Lösung als photographischer Entwickler. — $NaC_6H_4O_5ClS$. Schwach rötliche Nadeln (aus Wasser). Löslich in kaltem Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

3 (oder 5) - Brom - hydrochinon - sulfonsäure - (2) $C_6H_5O_5BrS = (HO)_2C_6H_2Br \cdot SO_3H$. *B.* Aus Bromhydrochinon und rauchender Schwefelsäure (15% SO_3-Gehalt) bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur (SEYEWETZ, PARIS, *Bl.* [4] **15**, 121). — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 3(oder 5)-Brom-chinon-sulfonsäure-(2). Reduziert Silbernitrat-Lösung. Wirkt in alkal. Lösung als photographischer Entwickler. — $NaC_6H_4O_5BrS$. Nadeln (aus Wasser). Löslich in kaltem Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

6-Brom-hydrochinon-sulfonsäure-(2) $C_6H_5O_5BrS = (HO)_2C_6H_2Br \cdot SO_3H$. *B.* Aus Chinonsulfonsäure und konz. Bromwasserstoffsäure bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur (SEYEWETZ, PARIS, *Bl.* [4] **15**, 123). — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 6-Brom-chinon-sulfonsäure-(2). Reduziert Silbernitrat-Lösung. Wirkt in alkal. Lösung als photographischer Entwickler. — $NaC_6H_4O_5BrS$. Nadeln (aus Wasser). Löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

1.4 - Dioxy - benzol - disulfonsäure - (x.x) von Graebe, β - Hydrochinondisulfonsäure $C_6H_6O_8S_2 = (HO)_2C_6H_2(SO_3H)_2$ *(S. 300)*. *B.* Neben Hydrochinonsulfonsäure bei der Einw. von Natriumsulfit auf Chinon (PINNOW, *J. pr.* [2] **89**, 542). Bei der Einw. von Sauerstoff auf Natriumsulfit enthaltende Hydrochinon-Lösungen (P., *C.* **1912** II, 1601). — Einfluß auf die Oxydation Natriumsulfit enthaltender Hydrochinon-Lösungen durch Luft: P., *Z. El. Ch.* **19**, 263. — Gibt bei der Oxydation mit FEHLINGscher Lösung Dioxychinondisulfonsäure (S. 92) (P., *J. pr.* [2] **98**, 85).

Thiochronsäure $C_6H_6O_{17}S_5 = HO \cdot C_6(SO_3H)_4 \cdot O \cdot SO_3H$ *(S. 302)* s. S. 80.

2. Sulfonsäuren von Dioxy-Verbindungen $C_7H_8O_2$.

6.6′-Dioxy-3.3′-dimethyl-diphenylsulfon-disulfonsäure-(5.5′)[1] $C_{14}H_{14}O_{10}S_3 = [CH_3 \cdot C_6H_2(OH)(SO_3H)]_2SO_2$ (?). *B.* Durch Sulfurieren des Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfons aus p-Kresol (Ergw. Bd. VI, S. 438) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ZEHENTER, *M.* **37**, 598). — Nadeln mit $6H_2O$ (aus konz. Salzsäure). F: 156—158°. Gibt im Vakuum über konz. Schwefelsäure $5H_2O$ ab; läßt sich nicht ohne Zersetzung vollständig entwässern. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Die freie Säure gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine violettrote Färbung, die auf Zusatz von Alkohol in Rotbraun übergeht; das Kaliumsalz gibt eine violette Färbung, die auf Zusatz von Alkohol verschwindet. — $Na_3C_{14}H_{11}O_{10}S_3 + 5H_2O$. Prismen. Wird bei 170—180° wasserfrei. — $K_3C_{14}H_{11}O_{10}S_3 + 4H_2O$. Blättchen. Wird bei 180° wasserfrei. — $BaC_{14}H_{12}O_{10}S_3 + 6H_2O$. Krystalle. Gibt bei 180° $5H_2O$ ab; läßt sich nicht ohne Zersetzung vollständig entwässern. — $Ba_3(C_{14}H_{11}O_{10}S_3)_2 + 14H_2O$. Prismen. Gibt das Krystallwasser bei 160° fast vollständig ab. — $Pb_2C_{14}H_{10}O_{10}S_3 + 5H_2O$. Krystalle. Fast unlöslich in Wasser.

3.4-Dimethoxy-toluol-sulfonsäure-(6)-amid, Homoveratrolsulfonsäureamid $C_9H_{13}O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-toluol durch Behandeln mit Chlorsulfonsäure in Chloroform und Umsetzen des entstandenen Chlorids mit konz. Ammoniak (BROWN, ROBINSON, *Soc.* **111**, 955). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Essigester). F: 191°.

CH_3; $H_2N \cdot SO_2$; $O \cdot CH_3$; $O \cdot CH_3$

[1]) **Formuliert in Analogie mit 4-Oxy-toluol-disulfonsäure-(3.5), die aus dem gleichen Ausgangsmaterial bei höherer Temperatur entsteht.**

b) Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2$.

1. Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_8O_2$.

1.2-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel *(S. 303)*. Färbt mit Metallsalzen gebeizte Wolle an (MÖHLAU, *B.* **52**, 1733).

OH, ·OH, SO_3H

1.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel *(S. 305)*. Liefert beim Erhitzen mit Benzidin und $NaHSO_3$-Lösung 6-Benzidino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1926) (BAYER & Co., D. R. P. 254510; *C.* **1913** I, 351; *Frdl.* **11**, 224).

OH, HO·, ·SO_3H

1.7-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel *(S. 306)*. Liefert beim Erhitzen mit Benzidin und $NaHSO_3$-Lösung 7-Benzidino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1926) (BAYER & Co., D. R. P. 254510; *C.* **1913** I, 351; *Frdl.* **11**, 224). Färbt Wolle aus Kupfersulfat enthaltender Flotte grünlichgelb an (B. & Co., D. R. P. 291456; *C.* **1916** I, 863; *Frdl.* **12**, 543).

OH, HO·, ·SO_3H

1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel *(S. 306)*. Anwendung der Monoäthylderivate (BAYER & Co., D. R. P. 73741, 78937; *Frdl.* **3**, 470; **4**, 929) zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 245280, 246084, 270335; *C.* **1912** I, 1347, 1599; **1914** I, 830; *Frdl.* **10**, 850, 851; **11**, 401.

HO OH, SO_3H

S. 306, Zeile 12 v. u. streiche „71836" und „449".
Zeile 9 und 8 v. u. Das Zitat muß lauten: „B. & Co., D.R.P. 71836; Frdl. **3**, *449".*

1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), Chromotropsäure $C_{10}H_8O_8S_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 307)*. Die wäßr. Lösung des Dinatriumsalzes gibt mit Ferrisalzen grüne Färbungen, mit Chromsäure und Chromaten rote Färbungen, die auch bei Zusatz von Phosphorsäure bestehen bleiben, mit Uransalzen und Wolframsalzen purpurrote Färbungen, die auf Zusatz von Phosphorsäure verschwinden (KOENIG, *C.* **1911** I, 498; *Ch. Z.* **35**, 277).

HO OH, HO_3S·, ·SO_3H

1-Oxy-8-äthoxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) $C_{12}H_{12}O_8S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *B.* Aus 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) und äthylschwefelsaurem Natrium in alkal. Lösung bei 180—200° (BAYER & Co., D. R. P. 73741; *Frdl.* **3**, 470). — Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 160172, 268067; *C.* **1905** I, 1450; **1914** I, 315; *Frdl.* **8**, 720; **11**, 383.

2. Sulfonsäure einer Dioxy-Verbindung $C_{11}H_{10}O_2$.

2.7-Dioxy-1-methyl-naphthalin-sulfonsäure-(1[1]), **[2.7-Dioxy-naphthyl-(1)]-methan-sulfonsäure** $C_{11}H_{10}O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.7-Dioxy-naphthalin, Formaldehyd und Natriumsulfit in wäßr. Lösung bezw. Suspension auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D. R. P. 87335; *Frdl.* **4**, 97). — Gibt beim Erhitzen mit Zinkchlorid-Lösung und etwas Salzsäure unter vermindertem Druck eine blaue, in Pyridin lösliche Verbindung $C_{21}H_{16}O_6$, die Farbstoff-Eigenschaften besitzt (WICHELHAUS, *B.* **46**, 111). — Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (B. & Co.). Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine blaugrüne Färbung (B. & Co.).

$CH_2\cdot SO_3H$, HO·, ·OH

c) Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2$.

9.10-Diacetoxy-anthracen-sulfonsäure-(1), **Diacetat der Anthrahydrochinon-sulfonsäure-(1)** $C_{18}H_{14}O_7S = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(O\cdot CO\cdot CH_3)\\C(O\cdot CO\cdot CH_3)\end{matrix}\right\}C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Durch Eintragen von Aluminiumpulver in eine Lösung von Anthrachinon-sulfonsäure-(1) und Eisessig in konz. Schwefelsäure (ECKERT, POLLAK, *M.* **38**, 14). — $NaC_{18}H_{13}O_7S$. Hellgelbe Blättchen (aus Wasser).

9.10 - Dibenzoyloxy - anthracen - sulfonsäure - (1), Dibenzoat der Anthrahydrochinon-sulfonsäure-(1) $C_{28}H_{18}O_7S = C_6H_4\begin{Bmatrix}C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\\C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\end{Bmatrix}C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Durch Eintragen von Aluminiumpulver in eine Lösung von Anthrachinon-sulfonsäure-(1) und Benzoesäure in konz. Schwefelsäure (ECKERT, POLLAK, *M.* **38**, 14). — $NaC_{28}H_{17}O_7S$. Graue Blättchen (aus Wasser).

9.10-Diacetoxy-anthracen-sulfonsäure-(2), Diacetat der Anthrahydrochinon-sulfonsäure-(2) $C_{18}H_{14}O_7S = C_6H_4\begin{Bmatrix}C(O\cdot CO\cdot CH_3)\\C(O\cdot CO\cdot CH_3)\end{Bmatrix}C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Durch Eintragen von Aluminiumpulver in eine Lösung von Anthrachinon-sulfonsäure-(2) und Eisessig in konz. Schwefelsäure (ECKERT, POLLAK, *M.* **38**, 15). — $NaC_{18}H_{13}O_7S$. Hellgelbe Krystalle (aus Wasser).

9.10 - Dibenzoyloxy - anthracen - sulfonsäure - (2), Dibenzoat der Anthrahydrochinon-sulfonsäure-(2) $C_{28}H_{18}O_7S = C_6H_4\begin{Bmatrix}C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\\C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\end{Bmatrix}C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Durch Eintragen von Aluminiumpulver in eine Lösung von Anthrachinon-sulfonsäure-(2) und Benzoesäure in konz. Schwefelsäure (ECKERT, POLLAK, *M.* **38**, 15). — $NaC_{28}H_{17}O_7S$. Hellgraue Blättchen (aus Wasser).

3. Sulfonsäuren der Trioxy-Verbindungen.

1.2.3 - Trioxy - benzol - sulfonsäure - (4), Pyrogallol - sulfonsäure - (4) $C_6H_6O_6S$, s. nebenstehende Formel *(S. 310)*. *B.* Beim Vermischen äquimolekularer Mengen von Pyrogallol und konz. Schwefelsäure (ANSCHÜTZ, *A.* **415**, 87). — Gibt mit 2-[4-Dimethylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure in Gegenwart von starker Schwefelsäure einen Beizenfarbstoff der Rhodolreihe (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 244652; *C.* **1912** I, 1066; *Frdl.* **10**, 236).

OH
·OH
·OH
SO_3H

[Pyrogallol - sulfonyl - (4)] - pyrogallol - sulfonsäure - (4) $C_{12}H_{10}O_{11}S_2 = (HO)_3C_6H_2\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot SO_3H$ *(S. 311)*. *B.* Beim Erhitzen von Pyrogallol-sulfonsäure-(4) mit 2 Tln. Phosphoroxychlorid bis auf 100° (ANSCHÜTZ, *A.* **415**, 87).

Verbindung $C_{20}H_{16}O_{14}S_2 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2<\begin{smallmatrix}SO_2\cdot O\\O\cdot SO_2\end{smallmatrix}>C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ *(S. 311)* s. Syst. No. 3009.

2 - Oxy - 1.3 - dimethoxy - benzol - sulfonsäure - (4 oder 5), Pyrogallol - dimethyläther-(1.3)-sulfonsäure-(4 oder 5) $C_8H_{10}O_6S = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Sulfurieren von Pyrogallol-1.3-dimethyläther mit rauchender Schwefelsäure von 10% SO_3-Gehalt auf dem Wasserbad (KRAUSS, CREDE, *Am. Soc.* **39**, 1434). — Durch Einw. von Brom auf die wäßr. Lösung des Natriumsalzes erhält man bei gewöhnlicher Temperatur 5.6(oder 4.6)-Dibrom-2-oxy-1.3-dimethoxy-benzol-sulfonsäure-(4 oder 5), bei Wasserbadtemperatur x.x-Dibrom-pyrogallol-1.3-dimethyläther (Ergw. Bd. VI, S. 540). — $Ba(C_8H_9O_6S)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

1.2.3 - Trimethoxy - benzol - sulfonsäure - (4 oder 5), Pyrogalloltrimethyläther-sulfonsäure-(4 oder 5) $C_9H_{12}O_6S = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot SO_3H$. *B.* Durch Sulfurieren von Pyrogalloltrimethyläther mit rauchender Schwefelsäure von 10% SO_3-Gehalt auf dem Wasserbad (KRAUSS, CREDE, *Am. Soc.* **39**, 1434). — Durch Einw. von Brom auf die wäßr. Lösung des Natriumsalzes auf dem Wasserbad erhält man x.x-Dibrom-pyrogalloltrimethyläther (Ergw. Bd. VI, S. 540). — $Ba(C_9H_{11}O_6S)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

5.6 (oder 4.6) - Dibrom - 2 - oxy - 1.3 - dimethoxy - benzol - sulfonsäure - (4 oder 5), 5.6 (oder 4.6) - Dibrom - pyrogallol - dimethyläther - (1.3) - sulfonsäure - (4 oder 5) $C_8H_8O_6Br_2S = (CH_3\cdot O)_2C_6Br_2(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Pyrogallol-dimethyläther-(1.3)-sulfonsäure-(4 oder 5) und Brom in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (KRAUSS, CREDE, *Am. Soc.* **39**, 1434). — $NaC_8H_7O_6Br_2S + 2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

1.2.3 - Trioxy - benzol - disulfonsäure - (4.5 oder 4.6), Pyrogallol - disulfonsäure - (4.5 oder 4.6) $C_6H_6O_9S_2 = (HO)_3C_6H(SO_3H)_2$ *(S. 311)*. Gibt mit 2-[4-Diäthylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure in Gegenwart von starker Schwefelsäure Beizenfarbstoffe der Rhodolreihe (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 244652, 293741; *C.* **1912** I, 1066; **1916** II, 621; *Frdl.* **10**, 236; **12**, 916).

E. Oxo-sulfonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen.

a) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O$.

Sulfonsäuren des Camphers $C_{10}H_{16}O$.

Campher-β-sulfonsäure.

Campher-sulfonsäure-(6 oder 1[1]), Campher-β-sulfonsäure $C_{10}H_{16}O_4S$ =

```
HO3S·HC—C(CH3)—CO              H2C—C(CH2·SO3H)—CO
     |   C(CH3)2  |     oder     |    C(CH3)2       |   .
   H2C—CH——————CH2             H2C—CH——————————CH2
```

a) ***[d-Campher]-sulfonsäure-(6 oder 1[1]), [d-Campher]-β-sulfonsäure, Camphersulfonsäure von Reychler*** $C_{10}H_{16}O_4S = OC_{10}H_{15}\cdot SO_3H$ *(S. 315).* $[\alpha]_D^{20}$: +24,0° (in Wasser; c = 5), +39,5° (in Chloroform; c = 5) (HILDITCH, *Soc.* **101**, 198). Ein Präparat mit 1½ Mol Krystallwasser zeigte $[\alpha]_D^{16}$: +21,6° (in Wasser; c = 4,2) (POPE, GIBSON, *Soc.* **97**, 2214). — Das Natriumsalz gibt mit Schwefelchlorür in Tetrachlorkohlenstoff Bis-[d-campher-β-sulfonyl]-disulfid (S. 77) (HI., *Ph. Ch.* **77**, 496). — $NH_4C_{10}H_{15}O_4S$. Nadeln (aus Wasser). $[\alpha]_D^{16}$: +20,5° (in Wasser; c = 4,5) (P., GI., *Soc.* **97**, 2214); $[\alpha]_D^{16}$: +20,1° (in Wasser; c = 0,5) (P., GI., *Soc.* **101**, 739); $[\alpha]_D^{20}$: +20,8° (in Wasser; c = 16) (GRAHAM, *Soc.* **101**, 752). Rotationsdispersion in Wasser: P., GI.; GR. — $KC_{10}H_{15}O_4S$. Nadeln (aus Alkohol). $[\alpha]_D^{16}$: +18,4° (in Wasser; c = 4,4) (P., GI., *Soc.* **97**, 2214). — $Cu(C_{10}H_{15}O_4S)_2 + 6H_2O$. Verliert bei 100° $4H_2O$. $[\alpha]_{546}^{20}$: +21,0° (in Wasser; c = 3) (GR., *Soc.* **101**, 749). — $AgC_{10}H_{15}O_4S$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol; $[\alpha]_D^{16}$: +14,6° (in Wasser; c = 4) (P., GI., *Soc.* **97**, 2216). — $Mg(C_{10}H_{15}O_4S)_2 + 6H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Löslich in ca. 9 Tln. Wasser von 20°; $[\alpha]_D^{20}$: +16,9° (in Wasser; c = 4) (GR., *Soc.* **101**, 748). Rotationsdispersion in Wasser: GR. — $Ca(C_{10}H_{15}O_4S)_2 + 4H_2O$. Prismen (aus Wasser). $[\alpha]_D^{16}$: +17,3° (in Wasser; c = 4) (P., GI., *Soc.* **97**, 2215); $[\alpha]_D^{20}$: +17,2° (in Wasser; c = 2) (GR., *Soc.* **101**, 751). Rotationsdispersion in Wasser: GR. — $Ba(C_{10}H_{15}O_4S)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Wird bei 120—130° wasserfrei (P., GI., *Soc.* **97**, 2215). $[\alpha]_D^{16}$: +15,3° (in Wasser; c = 4,7) (P., GI.); $[\alpha]_D^{20}$: +15,1° (in Wasser; c = 2) (GR.). Rotationsdispersion in Wasser: GR. — $Zn(C_{10}H_{15}O_4S)_2 + 6H_2O$. Prismen (aus Wasser). F: 167° (P., GI., *Soc.* **97**, 2216). $[\alpha]_D^{16}$: +15,5° (in Wasser; c = 4) (P., GI.); $[\alpha]_D^{20}$: +15,8° (in Wasser; c = 2) (GR., *Soc.* **101**, 750). Rotationsdispersion in Wasser: GR. — $Cd(C_{10}H_{15}O_4S)_2 + 6H_2O$. Verliert alles Krystallwasser unterhalb 200° (GR., *Soc.* **101**, 748). Leichter löslich als das Magnesiumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +14,8° (in Wasser; c = 4). Rotationsdispersion in Wasser: GR. — $Y(C_{10}H_{15}O_4S)_3 + 7H_2O$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Ist sehr leicht löslich (PRATT, JAMES, *Am. Soc.* **33**, 1331). — $Nd(C_{10}H_{15}O_4S)_3 + 8{,}5H_2O$. Schwach amethystfarbenes Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aceton (J., HOBEN, ROBINSON, *Am. Soc.* **34**, 280). — $Sm(C_{10}H_{15}O_4S)_3 + 5H_2O$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther (J., H., R., *Am. Soc.* **34**, 277). Verliert bei 100° fast alles Krystallwasser. — Salz des Methyläthylpropylisobutylammoniumhydroxyds s. Ergw. Bd. III/IV, S. 374. — Dinitrodiäthylendiaminkobaltisalze s. Ergw. Bd. III/IV, S. 409. — Salz des Glycins $C_{10}H_{16}O_4S + C_2H_5O_2N$. Hygroskopische Prismen (aus Wasser). F: 165—173° (COLOMBANO, SANNA, *R. A. L.* [5] **22** II, 235; C., S., DELITALA, *G.* **44** I, 93). $[\alpha]_D$: +14,7° (in Wasser; c = 10,6). Löslich in Alkohol, schwerer in Äther. — Salz des l-Alanin-äthylesters s. Ergw. Bd. III/IV, S. 491. — Salz des dl-Alanins und des dl-Alanin-äthylesters s. Ergw. Bd. III/IV, S. 493.

[d-Campher]-β-sulfonsäuremethylester $C_{11}H_{18}O_4S = OC_{10}H_{15}\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von [d-Campher]-β-sulfochlorid mit Natriummethylat in Methanol (EDMINSON, HILDITCH, *Soc.* **97**, 226). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 61°. $[\alpha]_D^{20}$: +43,4° (in Chloroform; c = 2,5).

[d-Campher]-β-sulfonsäureäthylester $C_{12}H_{20}O_4S = OC_{10}H_{15}\cdot SO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt [d-Campher]-β-sulfochlorid mit Natriumäthylat in Alkohol (EDMINSON, HILDITCH, *Soc.* **97**, 226). — Wachsartige Tafeln (aus verd. Methanol). F: 47°. $[\alpha]_D^{20}$: +43,3° (in Chloroform; c = 2,5).

[d-Campher]-β-sulfonsäurecetylester $C_{26}H_{48}O_4S = OC_{10}H_{15}\cdot SO_3\cdot CH_2\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt Cetylalkohol mit einem großen Überschuß von [d-Campher]-β-sulfochlorid in 50%igem wäßrigem Pyridin auf 100° (HILDITCH, *Soc.* **101**, 202). — Krystalle (aus Alkohol). F: 52°. $[\alpha]_D^{20}$: +21,7° (in Chloroform; c = 2,5).

[d-Campher]-β-sulfonsäuremyricylester $C_{40}H_{76}O_4S = OC_{10}H_{15}\cdot SO_3\cdot C_{30}H_{61}$ oder $C_{41}H_{78}O_4S = OC_{10}H_{15}\cdot SO_3\cdot C_{31}H_{63}$. *B.* Man erhitzt Myricylalkohol [1]) mit einem Überschuß von [d-Campher]-β-sulfochlorid in Pyridin auf 100° (HILDITCH, *Soc.* **101**, 202). — Krystalle (aus Äther). F: 78°. $[\alpha]_D^{20}$: +15,3° (in Chloroform; c = 2,5).

[d-Campher]-β-sulfonsäure-l-menthylester $C_{20}H_{34}O_4S = OC_{10}H_{15}\cdot SO_3\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Beim Erhitzen von [d-Campher]-β-sulfochlorid mit l-Menthol in Gegenwart von Pyridin (TSCHUGAJEW, *B.* **44**, 2026). — Tetragonale Krystalle (v. FEDOROW, *Z. Kr.* **54**, 39). $[\alpha]_D^{20}$: —13,5° (in Toluol; c = 9,8), —17,6° (in Aceton; c = 7,5), —20,6° (in Chloroform; c = 9,7) (TSCH.). Rotationsdispersion in Toluol, Aceton und Chloroform: TSCH.

[d-Campher]-β-sulfonsäurephenylester $C_{16}H_{20}O_4S = OC_{10}H_{15}\cdot SO_3\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von [d-Campher]-β-sulfochlorid mit Phenol und sehr verd. Natronlauge in der Wärme (EDMINSON, HILDITCH, *Soc.* **97**, 228). — Nadeln (aus Petroläther). F: 48°. $[\alpha]_D^{20-22}$: +40,6° (in Chloroform; c = 2,5) (E., H.; H., *Ph. Ch.* **77**, 493).

[d-Campher]-β-sulfonsäure-α-naphthylester $C_{20}H_{22}O_4S = OC_{10}H_{15}\cdot SO_3\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Behandeln von [d-Campher]-β-sulfochlorid mit α-Naphthol und sehr verd. Natronlauge in der Wärme (EDMINSON, HILDITCH, *Soc.* **97**, 228). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 109°. $[\alpha]_D^{23}$: +38,2° (in Chloroform; c = 2,5).

[d-Campher]-β-sulfonsäure-β-naphthylester $C_{20}H_{22}O_4S = OC_{10}H_{15}\cdot SO_3\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Behandeln von [d-Campher]-β-sulfochlorid mit β-Naphthol und sehr verd. Natronlauge in der Wärme (EDMINSON, HILDITCH, *Soc.* **97**, 228). — Rötliche Prismen (aus verd. Alkohol). F: 100°. $[\alpha]_D^{17}$: +30,2° (in Chloroform; c = 2,5).

Brenzcatechin-bis-[(d-campher)-β-sulfonat] $C_{26}H_{34}O_8S_2 = C_6H_4(O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{15}O)_2$. *B.* Beim Behandeln von [d-Campher]-β-sulfochlorid mit Brenzcatechin und verd. Natronlauge in der Wärme in einer Wasserstoff-Atmosphäre (HILDITCH, *Ph. Ch.* **77**, 497). — Krystalle. F: 124°. Löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{17}$: +42,7° (in Chloroform; c = 2,5).

Resorcin-bis-[(d-campher)-β-sulfonat] $C_{26}H_{34}O_8S_2 = C_6H_4(O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{15}O)_2$. *B.* Beim Behandeln von [d-Campher]-β-sulfochlorid mit Resorcin und verd. Natronlauge in der Wärme (HILDITCH, *Ph. Ch.* **77**, 497). — Cremefarbene Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F: 129—130°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, heißem Alkohol und Aceton, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{17}$: +42,5° (in Chloroform; c = 2,5).

Hydrochinon-bis-[(d-campher)-β-sulfonat] $C_{26}H_{34}O_8S_2 = C_6H_4(O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{15}O)_2$. *B.* Beim Behandeln von [d-Campher]-β-sulfochlorid mit Hydrochinon und verd. Natronlauge in der Wärme in einer Wasserstoff-Atmosphäre (HILDITCH, *Ph. Ch.* **77**, 497). — Prismen. F: 187° (geringe Zersetzung). Ist schwerer löslich als die vorangehende Verbindung. $[\alpha]_D^{20}$: +50,0° (in Chloroform; c = 2,5).

Pyrogallol-tris-[(d-campher)-β-sulfonat] $C_{36}H_{48}O_{12}S_3 = C_6H_3(O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{15}O)_3$. *B.* Beim Behandeln von [d-Campher]-β-sulfochlorid mit Pyrogallol und verd. Natronlauge in der Wärme in einer Wasserstoff-Atmosphäre (HILDITCH, *Ph. Ch.* **77**, 497). — Nadeln. F: 148° (Zers.). $[\alpha]_D^{17}$: +27,6° (in Chloroform; c = 2,5).

Phloroglucin-tris-[(d-campher)-β-sulfonat] $C_{36}H_{48}O_{12}S_3 = C_6H_3(O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{15}O)_3$. *B.* Beim Behandeln von [d-Campher]-β-sulfochlorid mit Phloroglucin und verd. Natronlauge in der Wärme (HILDITCH, *Ph. Ch.* **77**, 497). — Prismen (aus Alkohol). F: 104—106°. $[\alpha]_D^{17}$: +57,6° (in Chloroform; c = 2,5).

[d-Campher]-β-sulfonsäure-[2-acetyl-naphthyl-(1)-ester], [d-Campher]-β-sulfonsäureester des 2-Acetyl-naphthols-(1) $C_{22}H_{24}O_5S = OC_{10}H_{15}\cdot SO_3\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von [d-Campher]-β-sulfochlorid mit 2-Acetyl-naphthol-(1) und verd. Natronlauge in der Wärme (EDMINSON, HILDITCH, *Soc.* **97**, 228). — Cremefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 102°. $[\alpha]_D^{17}$: +50,0° (in Chloroform; c = 2,5).

[d-Campher]-β-sulfonsäure-[2-(β-benzoyl-vinyl)-phenylester], d-[Campher]-β-sulfonsäureester des Salicylalacetophenons $C_{25}H_{26}O_5S = OC_{10}H_{15}\cdot SO_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von [d-Campher]-β-sulfochlorid mit Salicylalacetophenon und verd. Natronlauge in der Wärme (EDMINSON, HILDITCH, *Soc.* **97**, 228). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 102°. $[\alpha]_D^{23}$: +27,2° (in Chloroform; c = 2,5).

---

[1]) Von unbekannter Herkunft; vgl. Ergw. Bd. I, S. 223.

[d-Campher]-β-sulfonsäurechlorid, [d-Campher]-β-sulfochlorid $C_{10}H_{15}O_3ClS$ = $OC_{10}H_{15}\cdot SO_2Cl$ *(S. 316)*. Krystalle (aus Benzol oder Petroläther). F: 66—68° (HILDITCH, *Soc.* **97**, 1097). $[\alpha]_D^{20}$: +30,6° (in Chloroform; c = 1) (H., *Soc.* **97**, 1097), +32,0° (in Chloroform; c = 5) (H., *Soc.* **101**, 198), +32,2° (in Chloroform; c = 3,8) (GRAHAM, *Soc.* **101**, 754). Rotationsdispersion in Chloroform: GR. — Liefert bei der Reduktion mit heißer Na_2SO_3-Lösung [d-Campher]-β-sulfinsäure (H., *Soc.* **97**, 1096). Beim Kochen mit Natriumsulfid in Alkohol erhält man das Natriumsalz und das Thioanhydrid der [d-Campher]-β-thiosulfonsäure (H., *Soc.* **97**, 1098; *Ph. Ch.* **77**, 495).

[d-Campher]-β-sulfonsäureamid, [d-Campher]-β-sulfamid $C_{10}H_{17}O_3NS = OC_{10}H_{15}\cdot SO_2\cdot NH_2$ *(S. 316)*. Die Umwandlung in Anhydro-[campher-β-sulfamid] (Syst. No. 4193) erfolgt schon bei mehrtägigem Aufbewahren im Exsiccator oder beim Kochen der wäßr. Lösung (GRAHAM, *Soc.* **101**, 754).

3-Brom-[d-campher]-sulfonsäure-(6 oder 1[1]), α-Brom-[d-campher]-β-sulfonsäure $C_{10}H_{15}O_4BrS$ = $\begin{matrix}OC\\ |\\ BrHC\end{matrix}\!\!>C_8H_{13}\cdot SO_3H$ *(S. 317)*. Über die Existenz zweier Formen vgl. POPE, READ, *Soc.* **105**, 801; MASCARELLI, *R. A. L.* [5] **23** II, 281; *G.* **45** I, 127. — Prismen mit $3H_2O$ (aus Wasser). F: 47,5°; verliert im Vakuum über konz. Schwefelsäure $1^1/_2$ H_2O und schmilzt dann bei 117° (Po., R., *Soc.* **105**, 803). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln (Po., R.). $[\alpha]_D^{20}$: +98,3° (in Wasser; c = 0,5), +99,1° (in Wasser; c = 3) (Po., R.). Rotationsdispersion in Wasser: Po., R. Einfluß auf die Geschwindigkeit der Rohrzucker-Inversion: ARMSTRONG, WORLEY, *C.* **1914** I, 1987. — $NH_4C_{10}H_{14}O_4BrS$. Läßt sich durch Krystallisation aus Alkohol + Aceton in 2 stereoisomere Formen spalten (POPE, READ, *Soc.* **105**, 805). — a) Niedrigerschmelzende Form. Nadeln. F: 222—223°; $[\alpha]_D^{20}$: +91,4° (in Wasser; c = 0,5); Rotationsdispersion in Wasser: Po., R. — b) Höherschmelzende Form. F: 227—228°; schwerer löslich in Alkohol + Aceton als die niedrigerschmelzende Form; $[\alpha]_D^{20}$: +41,8° (in Wasser; c = 0,5); Rotationsdispersion in Wasser: Po., R. Die ultravioletten Absorptionsspektren der beiden Formen sind identisch (PURVIS, *Soc.* **107**, 644). — c) Gleichgewichtsgemisch. *B.* Beim Eindampfen der beiden Formen mit Ammoniak (Po., R.). Nadeln; F: 228°; $[\alpha]_D^{20}$: +71,2° (in Wasser; c = 0,5); Rotationsdispersion in Wasser: Po., R. — $KC_{10}H_{14}O_4BrS$. Tafeln mit ca. $1H_2O$ (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$ des bei 100° getrockneten Salzes: +83,4° (in Wasser; c = 0,5); Rotationsdispersion in Wasser: Po., R. Aus der Mutterlauge erhält man eine leichter lösliche Fraktion von höherer Drehung. — $AgC_{10}H_{14}O_4BrS + 1^1/_2H_2O$. Nadeln (aus schwach saurer Lösung). F: 98°; das wasserfreie Salz zersetzt sich bei 206° (Po., R., *Soc.* **105**, 809). $[\alpha]_D^{20}$: +69,0° (in Wasser; c = 0,7). Rotationsdispersion in Wasser: Po., R. — $Ba(C_{10}H_{14}O_4BrS)_2 + 6,5H_2O$. Schuppen (aus Wasser oder Methanol); verliert im Vakuum über konz. Schwefelsäure ca. 3 H_2O (Po., R., *Soc.* **105**, 802). Leicht löslich in Wasser und Methanol in der Wärme. $[\alpha]_D^{20}$ des lufttrocknen Salzes: +69,7° (in Wasser; c = 0,4). Rotationsdispersion in Wasser: Po., R. Durch Spuren Ammoniak wird das Drehungsvermögen herabgesetzt. — $Zn(C_{10}H_{14}O_4BrS)_2 + 5^1/_2H_2O$. Schuppen (aus Wasser). Schwer löslich in siedendem Wasser; $[\alpha]_D^{20}$: +76,5° (in Wasser; c = 0,7); Rotationsdispersion in Wasser: Po., R., *Soc.* **105**, 809. Daneben besteht eine leichter lösliche Form von geringerem Drehungsvermögen. — Äthylaminsalz $C_{10}H_{15}O_4BrS + C_2H_7N$. Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus Benzol). Schmilzt wasserhaltig bei ca. 100°, wasserfrei bei 133—134°; $[\alpha]_D^{20}$ (wasserfreies Salz): +73,6° (in Wasser; c = 2,5) (Po., R., *Soc.* **105**, 808). Rotationsdispersion in Wasser: Po., R.

[d-Campher]-β-thiosulfonsäure $C_{10}H_{16}O_3S_2 = OC_{10}H_{15}\cdot SO_2\cdot SH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von [d-Campher]-β-sulfochlorid mit Natriumsulfid in Alkohol, neben geringeren Mengen des Thioanhydrids (HILDITCH, *Soc.* **97**, 1098; *Ph. Ch.* **77**, 495). — Die freie Säure ist ölig und ziemlich leicht löslich in Wasser. Sie zersetzt sich äußerst leicht in das Thioanhydrid, Schwefel und andere Produkte. — $NaC_{10}H_{15}O_3S_2$. Krystalline Flocken (aus Benzol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol und Aceton. $[\alpha]_D^{16,4}$: +11,5° (in Wasser; c = 5) (H., *Soc.* **97**, 1094; *Ph. Ch.* **77**, 484). — Silbersalz. Cremefarbenes Pulver; löslich in Wasser; zersetzt sich rasch unter Bildung von Silbersulfid (H., *Ph. Ch.* **77**, 495).

[d-Campher]-β-thiosulfonsäuremethylester $C_{11}H_{18}O_3S_2 = OC_{10}H_{15}\cdot SO_2\cdot S\cdot CH_3$. Diese Konstitution kommt der im Ergw. Bd. VII/VIII, S. 512 als Methyl-[d-campheryl-(6 oder 1[1])]-disulfoxyd beschriebenen Verbindung zu (HILDITCH, *Soc.* **97**, 1095)[1]). Entsprechendes gilt für den Butylester und den d-Campheryl-(6 oder 1[1])-ester.

---

[1]) Vgl. hierzu Ergw. Bd. VI, S. 148 Anm.

[(d-Campher)-β-thiosulfonsäure]-thioanhydrid, Bis-[d-campher-β-sulfonyl]-sulfid $C_{20}H_{30}O_6S_3 = OC_{10}H_{15}\cdot SO_2\cdot S\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{15}O$. *B.* Neben viel [d-campher]-β-thiosulfonsaurem Natrium beim Kochen von [d-Campher]-β-sulfochlorid mit Natriumsulfid in Alkohol (HILDITCH, *Ph. Ch.* **77**, 495). Beim Kochen von [d-campher]-β-thiosulfonsaurem Natrium mit [d-Campher]-β-sulfochlorid in Tetrachlorkohlenstoff (H.). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 144°. Sehr leicht löslich in Benzol, Eisessig, heißem Alkohol und Petroläther. $[\alpha]_D^{19}$: —31,7° (in Chloroform; c = 2,5) (H., *Ph. Ch.* **77**, 484).

Bis [d-campher-β-sulfonyl]-disulfid $C_{20}H_{30}O_6S_4 = OC_{10}H_{15}\cdot SO_2\cdot S\cdot S\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{15}O$. Mol.-Gew.-Bestimmung in Benzol: HILDITCH, *Ph. Ch.* **77**, 496. — *B.* Man versetzt eine wäßr. Lösung des Natriumsalzes der [d-Campher]-β-thiosulfonsäure mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (H.). Man behandelt [d-campher]-β-sulfonsaures Natrium mit Schwefelchlorür in Tetrachlorkohlenstoff (H.). — Nadeln (aus Petroläther + Benzol). F: 130°. $[\alpha]_D^{19}$: —108,6° (in Chloroform; c = 2,5) (H., *Ph. Ch.* **77**, 484).

b) ***[l-Campher]-sulfonsäure-(6 oder 1¹), [l-Campher]-β-sulfonsäure*** $C_{10}H_{16}O_4S = OC_{10}H_{15}\cdot SO_3H$.

[l-Campher]-β-sulfonsäure-l-menthylester $C_{20}H_{34}O_4S = OC_{10}H_{15}\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{19}$. $[\alpha]_D^{20}$: —74,7° (in Toluol; c = 9,7), —74,1° (in Aceton; c = 11) (TSCHUGAJEW, *B.* **44**, 2028). Rotationsdispersion in Toluol und Aceton: TSCH.

Campher-π-sulfonsäure.

Campher-sulfonsäure-(7¹), Campher-π-sulfonsäure $C_{10}H_{16}O_4S$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{lcr} H_2C & \text{———} C(CH_3) \text{———} & CO \\ | & CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot SO_3H & | \\ H_2C & \text{———} CH \text{———} & CH_2 \end{array}$$

a) ***[d-Campher]-sulfonsäure-(7¹), [d-Campher]-π-sulfonsäure*** $C_{10}H_{16}O_4S = \underset{H_2C}{\overset{OC}{|}}\!\!>C_8H_{13}\cdot SO_3H$ *(S. 317)*. *B.* Das Strychninsalz fällt beim Versetzen einer wäßr. Lösung von dl-Campher-π-sulfonsäure mit $^1/_2$ Mol Strychnin aus; durch Behandeln mit Ammoniak erhält man daraus das optisch reine Ammoniumsalz (POPE, READ, *Soc.* **97**, 990, 992). — $[\alpha]_D^{20}$: +24,8° (in Chloroform; c = 5) (HILDITCH, *Soc.* **99**, 228). — $NH_4C_{10}H_{15}O_4S$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol; $[\alpha]_D$: +69,1° (in Wasser; c = 0,5), +80,5° (in Alkohol; c = 0,5) (P., R., *Soc.* **97**, 991). — Butylaminsalz $C_{10}H_{16}O_4S + C_4H_{11}N + H_2O$. Wachsartige Krystalle. F: 125°; $[\alpha]_D^{20}$: +20,4° (in Chloroform; c = 5) (H., *Soc.* **99**, 228, 236). — Strychninsalz $C_{10}H_{16}O_4S + C_{21}H_{22}O_2N_2 + H_2O$. Prismen (aus Alkohol). Wird bei 150° trübe und sehr hygroskopisch; ist bei 225° noch nicht geschmolzen (P., R., *Soc.* **97**, 989). Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Chloroform, schwerer in anderen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D$: +11,3° (in Wasser; c = 0,5), +24,0° (in Alkohol; c = 0,5), +22,6° (in Chloroform; c = 0,5).

3-Brom-[d-campher]-sulfonsäure-(7¹), α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{10}H_{15}O_4BrS = \underset{BrHC}{\overset{OC}{|}}\!\!>C_8H_{13}\cdot SO_3H$ *(S. 319)*. *B.* Beim Auflösen von α-Brom-d-campher in rauchender Schwefelsäure (D^{15}: 1,865) (POPE, READ, *Soc.* **97**, 2200). — $NH_4C_{10}H_{14}O_4BrS$. $[\alpha]_D^{20}$: +85,3° (in Wasser; c = 4) (P., R.); $[\alpha]_D^{15}$: +84,0° (in Wasser; c = ca. 0,5) (P., GIBSON, *Soc.* **101**, 739); $[\alpha]_D^{20}$: +85,1° (in Wasser; c = 5,3) (TSCHUGAJEW, *Bl.* [4] **11**, 721). Rotationsdispersion in Wasser: P., R.; P., G.; TSCH. — Salz des l-sek.-Butylamins s. Ergw. Bd. III/IV, S. 372. — Salz des Methyläthylpropylisobutylammoniumhydroxyds s. Ergw. Bd. III/IV, S. 374. — α-Brom-d-campher-π-sulfonate komplexer Salze des Äthylendiamins s. Ergw. Bd. III/IV, S. 401—414. — α-Brom-d-campher-π-sulfonate komplexer Salze von d- und l-Propylendiamin s. Ergw. Bd. III/IV, S. 417, 418. — Salz des l-Alanin-äthylesters s. Ergw. Bd. III/IV, S. 491. — Salz des d- und l-Methyläthylphenacylsulfoniumhydroxyds s. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 539.

b) ***[l-Campher]-sulfonsäure-(7¹), [l-Campher]-π-sulfonsäure*** $C_{10}H_{16}O_4S = \underset{H_2C}{\overset{OC}{|}}\!\!>C_8H_{13}\cdot SO_3H$. *B.* Man fällt aus einer wäßr. Lösung der dl-Campher-π-sulfonsäure mit $^1/_2$ Mol Strychnin das Strychninsalz der d-Säure aus und versetzt die Mutterlauge nochmals mit $^1/_2$ Mol Strychnin; das so erhaltene Strychninsalz der l-Säure führt man durch Behandeln mit Ammoniak in das Ammoniumsalz über (POPE, READ, *Soc.* **97**, 990, 992). — $NH_4C_{10}H_{15}O_4S$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol; $[\alpha]_D$: —69,6° (in Wasser; c = 0,5), —80,1° (in Alkohol; c = 0,5) (P., R., *Soc.* **97**, 991). — Strychninsalz $C_{10}H_{16}O_4S + C_{21}H_{22}O_2N_2 + H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Ist bei 225° noch nicht geschmolzen (P., R., *Soc.* **97**, 990). Ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich als das Strychninsalz der d-Säure. $[\alpha]_D$: —50,8° (in Wasser; c = 0,5), —48,4° (in Alkohol; c = 0,5), —63,4° (in Chloroform; c = 0,5).

3 - Brom - [l - campher] - sulfonsäure - (7[1]), α - Brom - [l - campher] - π - sulfonsäure $C_{10}H_{15}O_4BrS = \genfrac{}{}{0pt}{}{OC}{BrHC}\rangle C_8H_{13}\cdot SO_3H$ *(S. 321)*. *B.* analog der stereoisomeren Säure (S. 77). — Ammoniumsalz. $[\alpha]_D^{25}$: —84,6° (in Wasser; c = 4) (POPE, READ, *Soc.* **97**, 2200). Rotationsdispersion in Wasser: P., R. — Salz des d-sek.-Butylamins s. Ergw. Bd. III/IV, S. 372. — α-Brom-l-campher-π-sulfonate komplexer Salze des Äthylendiamins s. Ergw. Bd. III/IV, S. 401ff.

c) ***dl-Campher-sulfonsäure-(7[1]), dl-Campher-π-sulfonsäure*** $C_{10}H_{16}O_4S = \genfrac{}{}{0pt}{}{OC}{H_2C}\rangle C_8H_{13}\cdot SO_3H$ *(S. 318)*. Läßt sich mit Strychnin in die aktiven Komponenten spalten (POPE, READ, *Soc.* **97**, 992).

b) Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O$.

1. Sulfonsäuren des Benzaldehyds $C_7H_6O = OHC\cdot C_6H_5$.

Benzaldehyd-sulfonsäure-(2) $C_7H_6O_4S = OHC\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ *(S. 323)*. Das Natriumsalz liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid das Chlorid (?) (s. u.) (GOLDBERGER, *M.* **37**, 126; vgl. GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 94948; *C.* **1898** I, 540; *Frdl.* **5**, 874). Beim Kochen des Natriumsalzes mit Dimethylsulfat entsteht das Sulton $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{SO_2}>O$ (Syst. No. 2672) (Go., *M.* **37**, 134). Beim Behandeln des Silbersalzes mit Methyljodid erhält man unter anderem Krystalle vom Schmelzpunkt 62—65° (Go.). Über Triphenylmethanfarbstoffe aus Benzaldehyd-sulfonsäure-(2) vgl. BAYER & Co., D. R. P. 238487, 269214; *C.* **1911** II, 1185; **1914** I, 437; *Frdl.* **10**, 223; **11**, 231. — $NaC_7H_5O_4S + 1$ (?) H_2O. Prismen (aus Alkohol) (Go.). — $AgC_7H_5O_4S$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (Go.).

Chlorid (?) $C_7H_5O_3ClS = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHCl}{SO_2}>O$ (?). *B.* Man behandelt das Natriumsalz der Benzaldehyd-sulfonsäure-(2) mit Phosphorpentachlorid bei Zimmertemperatur (GOLDBERGER, *M.* **37**, 126) oder mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid bei 120° (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 94948; *C.* **1898** I, 540; *Frdl.* **5**, 874). — Krystalle (aus Benzol). Monoklin (Go.). F: 114—115,5° (Go.), 114° (GI., M. & C.; LIST, STEIN, *B.* **31**, 1668). — Wird durch Zink und Salzsäure zu dem Sulton $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{SO_2}>O$ (Syst. No. 2672) reduziert (L., ST.). Liefert mit Phosphorpentachlorid bei 180° o-Chlor-benzalchlorid und o-Chlorbenzoesäure (Go.). Beim Kochen mit Wasser entsteht Benzaldehyd-sulfonsäure-(2) (Go.; vgl. GI., M. & C.).

6-Chlor-benzaldehyd-sulfonsäure-(3) $C_7H_5O_4ClS = OHC\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_3H$ *(S. 325)*. Verwendung zur Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 269214, 287004; *C.* **1914** I, 437; **1915** II, 935; *Frdl.* **11**, 231; **12**, 214.

Benzaldehyd-sulfonsäure-(4)-amid $C_7H_7O_3NS = OHC\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Natrium-p-toluolsulfonsäurechloramid mit p-Toluolsulfamid in wäßr. Lösung (DAKIN, *Biochem. J.* **11**, 93). Trennung von p-Toluolsulfamid durch Überführen in das Anil (Syst. No. 1660): D. — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). F: 122—124°. Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol, Methanol und Aceton, viel schwerer in Äther. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 244—245° (Zers.).

Benzaldehyd-hydrazon-sulfonsäure-(4)-amid $C_7H_9O_2N_3S = H_2N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von Benzaldehyd-sulfonsäure-(4)-amid mit Hydrazinhydrochlorid in wäßr. Lösung (DAKIN, *Biochem. J.* **11**, 94). — Platten und Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 288—290°. Sehr wenig löslich in Wasser.

Benzaldehyd-semicarbazon-sulfonsäure-(4)-amid $C_8H_{10}O_3N_4S = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. Prismen (aus Wasser). F: 250—251° (DAKIN, *Biochem. J.* **11**, 95). Schwer löslich in Wasser sowie in Säuren und Alkalien.

2. Sulfonsäuren des Acetophenons $C_8H_8O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_3$.

Acetophenon-ω-sulfonsäure, Phenacylsulfonsäure $C_8H_8O_4S = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoylmethionsäure-bis-äthylanilid mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 140—150° (SCHROETER, *A.* **418**, 254). — $Ba(C_8H_7O_4S)_2$. Krystalle.

2-Nitro-acetophenon-ω-sulfonsäure $C_8H_7O_6NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von [2-Nitro-benzoyl]-methionsäure-bis-äthylanilid mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 140° (SCHROETER, *A.* **418**, 255). — $Ba(C_8H_6O_6NS)_2$. Krystalle (aus 50%igem Alkohol).

3. Sulfonsäure des Hydrozimtaldehyds $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$.

Sulfohydrozimtaldehydschweflige Säure $C_9H_{12}O_7S_2 = C_6H_5 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot SO_3H$ *(S. 327)*. Das Dikaliumsalz liefert beim Kochen mit saurem Kaliummalonat in wäßr. Lösung und nachfolgenden Erhitzen des Reaktionsproduktes auf 150° die beiden Formen der β.δ-Disulfo-δ-phenyl-n-valeriansäure; bei Anwendung von freier Malonsäure erhält man daneben δ-Phenyl-α-butylen-α-carbonsäure-δ-sulfonsäure (NOTTBOHM, *A.* **412**, 55).

c) Sulfonsäuren einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-18}O$.

Anthron-(9)-sulfonsäure-(1 oder 4) bezw. Anthranol-(9)-sulfonsäure-(1 oder 4) $C_{14}H_{10}O_4S$, s. nebenstehende Formeln bezw. $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Man kocht das Kaliumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) in Eisessig mit Zinn und rauchender Salzsäure (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* **43**, 1009). — $KC_{14}H_9O_4S$. Gelbe Blättchen. Löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung wird auf Zusatz von Alkalien hellorange.

[Formeln: CH_2, CO, SO_3H | CO, CH_2, SO_3H]

Anthron-(9)-disulfonsäure-(1.8 oder 4.5) bezw. Anthranol-(9)-disulfonsäure-(1.8 oder 4.5) $C_{14}H_{10}O_7S_2$, s. nebenstehende Formeln bezw. $HO_3S \cdot C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Man kocht das Kaliumsalz der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) in Eisessig mit Zinn und rauchender Salzsäure (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* **43**, 1009). — $K_2C_{14}H_8O_7S_2$. Gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung gibt auf Zusatz von Kalilauge ein rötliches basisches Kaliumsalz.

[Formeln: HO_3S, CH_2, CO, SO_3H | HO_3S, CO, CH_2, SO_3H]

d) Sulfonsäure einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-24}O$.

Sulfonsäure des ms-Benzyl-desoxybenzoins $C_{21}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$.

[ms-Benzyl-desoxybenzoin]-sulfonsäure-(x) $C_{21}H_{18}O_4S = OC_{21}H_{17} \cdot SO_3H$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von ms-Benzyl-desoxybenzoin mit konz. Schwefelsäure (THIELE, RUGGLI, *A.* **393**, 80). — Talgartige Masse von mikroskopischen Nadeln (aus verd. Schwefelsäure + Äther). — $NaC_{21}H_{17}O_4S$. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser.

2. Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen.

a) Sulfonsäure einer Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-4}O_2$.

Cyclohexandiol-(1.4)-trisulfonsäure-(1.2.4) $C_6H_{12}O_{11}S_3$ = $(HO_3S)(HO)C{<}\begin{matrix}CH_2 \cdot CH(SO_3H)\\CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}{>}C(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Das Trinatriumsalz entsteht bei 12 bis 14-tägigem Erhitzen von Hydrochinon mit $NaHSO_3$-Lösung auf dem Wasserbad (FUCHS, ELSNER, *B.* **52**, 2283). — Nicht rein dargestellt. F: 172—175° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Die wäßr. Lösung des Trinatriumsalzes reduziert FEHLINGsche Lösung und Silbernitrat-Lösung in der Siedehitze und gibt mit Eisenchlorid eine unbeständige Blaufärbung. — $Na_3C_6H_9O_{11}S_3$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Verwendbarkeit als photographischer Entwickler: F., E., *B.* **52**, 2286.

b) Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2$.

Sulfonsäuren des Benzochinons-(1.4) $C_6H_4O_2 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}>CO$.

Chinonsulfonsäure $C_6H_4O_5S = HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH}{CH\cdot CO}>C\cdot SO_3H$ *(S. 330)*. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Oxydation von hydrochinonsulfonsaurem Natrium mit den berechneten Mengen Natriumdichromat und Schwefelsäure bei 20° (SEYEWETZ, POIZAT, *Bl.* [4] **13**, **49**). — Das Natriumsalz gibt mit 2 Mol 33%iger Salzsäure unterhalb 20° das Natriumsalz der 6-Chlor-hydrochinon-sulfonsäure-(2); beim Kochen mit konz. Salzsäure in CO_2-Atmosphäre erhält man Chlorhydrochinon und 2.6-Dichlor-hydrochinon (S., *C. r.* **156**, 901; S., PARIS, *Bl.* [4] **13**, 489, 490). Analog entsteht mit Bromwasserstoffsäure unterhalb 30° 6-Brom-hydrochinon-sulfonsäure-(2), oberhalb 30° 2.6-Dibrom-hydrochinon (S., PA., *Bl.* [4] **15**, 123). — Über die Entwickler-Eigenschaften des chinonsulfonsauren Natriums vgl. LUMIÈRE, SEYEWETZ, *C. r.* **151**, 616; **152**, 766; S., *Bl.* [4] **11**, 452.

3(oder 5)-Chlor-benzochinon-(1.4)-sulfonsäure-(2) $C_6H_3O_5ClS = C_6H_2ClO_2\cdot SO_3H$. *B.* Analog Chinonsulfonsäure (SEYEWETZ, PARIS, *Bl.* [4] **13**, 488). — $NaC_6H_2O_5ClS$. Hellgelbe Nadeln. Löslich in kaltem Wasser zu ca. 10%, leichter löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und anderen organischen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung ist in der Hitze sehr unbeständig.

6-Chlor-benzochinon-(1.4)-sulfonsäure-(2) $C_6H_3O_5ClS = HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH}{CCl\cdot CO}>C\cdot SO_3H$. *B.* Analog Chinonsulfonsäure (SEYEWETZ, PARIS, *Bl.* [4] **13**, 490). — $NaC_6H_2O_5ClS$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). Löst sich in kaltem Wasser zu ca. 15%, leichter löslich in heißem Wasser. Ist in wäßr. Lösung sehr unbeständig.

3 (oder 5)-Brom-benzochinon-(1.4)-sulfonsäure-(2) $C_6H_3O_5BrS = C_6H_2BrO_2\cdot SO_3H$. *B.* analog Chinonsulfonsäure (SEYEWETZ, PARIS, *Bl.* [4] **15**, 122). — $NaC_6H_2O_5BrS$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Löst sich zu ca. 10% in kaltem Wasser, leichter löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und anderen organischen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung zersetzt sich langsam in der Kälte, rascher in der Hitze.

6-Brom-benzochinon-(1.4)-sulfonsäure-(2) $C_6H_3O_5BrS = HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH}{CBr\cdot CO}>C\cdot SO_3H$. *B.* analog Chinonsulfonsäure (SEYEWETZ, PARIS, *Bl.* [4] **15**, 123). — $NaC_6H_2O_5BrS$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Die wäßr. Lösung zersetzt sich rascher als die der isomeren Verbindung (s. o.).

Cyclohexadien-(1.4)-ol-(6)-on-(3)-pentasulfonsäure-(1.2.4.5.6), Thiochronsäure $C_6H_6O_{17}S_5 = HO_3S\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)(SO_3H)\cdot C(SO_3H)}{C(SO_3H)\text{———————}CO}>C\cdot SO_3H$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw., S. 302* als Schwefelsäure-mono-[4-oxy-2.3.5.6-tetrasulfo-phenylester] abgehandelten Verbindung zu (JACKSON, BEGGS, *Am. Soc.* **36**, 1210). — *B.* Das Kaliumsalz entsteht neben dem Kaliumsalz der Hexachronsäure (s. u.) beim Erhitzen von 3.6-Dibrom-2.5-diphenoxy-benzochinon-(1.4) mit Kaliumbisulfit-Lösung (J., B., *Am. Soc.* **36**, 1215). — *Darst.* Man kocht 10 g Tetrachlorchinon 20 Minuten mit einer Lösung von 50 g Kaliumsulfit in 100 cm^3 Wasser; Ausbeute 32% der Theorie (J., B., *Am. Soc.* **36**, 1214). — $K_5C_6HO_{17}S_5 + 4H_2O$.

Cyclohexadien-(1.4)-diol-(3.6)-hexasulfonsäure-(1.2.3.4.5.6), Hexachronsäure $C_6H_8O_{20}S_6 = HO_3S\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)(SO_3H)\cdot C(SO_3H)}{C(SO_3H)\cdot C(OH)(SO_3H)}>C\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht neben thiochronsaurem Kalium beim Erhitzen von 3.6-Dibrom-2.5-diphenoxy-benzochinon-(1.4) mit Kaliumbisulfit-Lösung (JACKSON, BEGGS, *Am. Soc.* **36**, 1215). — $K_6C_6H_2O_{20}S_6 + 3H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 120°. Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, löslich in Alkohol. — Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von SO_2. Beim Behandeln mit verd. Kalilauge entsteht euthiochronsaures Kalium.

c) Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$.

Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_6O_2$.

1. ***Sulfonsäuren des Naphthochinons-(1.2)*** $C_{10}H_6O_2 = O:C_{10}H_6:O$.

Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_6O_5S$, s. nebenstehende Formel *(S. 330)*. Die Alkalisalze geben beim Kochen mit Fluoren und alkoh. Alkalilauge 3-Oxy-4-oxo-1-fluorenyliden-1.4-dihydro-naphthalin (SACHS, ÖHOLM, *B.* **47**, 956). Das Kaliumsalz liefert mit salzsaurem p-Amino-phenol in wäßr.

O
:O
SO_3H

Lösung 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[4-oxy-anil]-(4) (s. bei p-Amino-phenol, Syst. No. 1841) (ULLMANN, GNAEDINGER, *B.* **45**, 3445). Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) kondensiert sich mit 3-Oxy-thionaphthen zu einem Küpenfarbstoff der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2539) (S., Ö.; vgl. KALLE & Co., D. R. P. 286151; *C.* **1915** II, 569; *Frdl.* **12**, 277); reagiert analog mit 6.7-Dimethoxy-cumaranon (FELIX, FRIEDLAENDER, *M.* **31**, 69). Umsetzung mit Indoxyl: K. & Co.

O:C₁₀H₅(OH):C<CO, S>C₆H₄ [Formel]

S. 331, Zeile 22 v. u. statt „84233; Frdl. **3**, ... 1014“ *lies* „84849; *Frdl.* **3**, ... 1016“.

Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_6O_5S$, s. nebenstehende Formel *(S. 332)*.

S. 332, Zeile 28—29 v. o. statt „D. R. P. 84849; *Frdl.* **3**, 1016“ *lies* „D. R. P. 84233; *Frdl.* **3**, 1014“.

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-sulfonsäure-(6) bezw. 1-Nitroso-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formeln *(S. 332)*. — Ferrinatriumsalz, Naphtholgrün B. Diffusion in Wasser und 5%iger Gelatine-Lösung: HERZOG, POLOTZKY, *Ph. Ch.* **87**, 475. Absorptionsspektrum in Gelatine und Verwendung als Lichtfilter: HNATEK, *C.* **1915** II, 1231; POTAPENKO, Ж. **48**, 805.

2. ***Sulfonsäure des Naphthochinons-(1.4)*** $C_{10}H_6O_2$ = O: $C_{10}H_6$:O.

Naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_5S$, s. nebenstehende Formel *(S. 333)*. Überführung in Küpenfarbstoffe: KALLE & Co., D. R. P. 286151; *C.* **1915** II, 569; *Frdl.* **12**, 277.

d) Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. Sulfonsäure des Acenaphthenchinons $C_{12}H_6O_2$ = O:$C_{12}H_6$:O.

Acenaphthenchinon-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_6O_5S$, s. nebenstehende Formel [1]). *B.* Bei der Oxydation von Acenaphthen-sulfonsäure-(3) mit CrO_3 in Eisessig (OLIVERI-MANDALÀ, *R. A. L.* [5] **21** I, 783). — $KC_{12}H_5O_5S$ + aq. Krystalle (aus Wasser). Wird bei 140° wasserfrei.

2. Sulfonsäure des Diphenyl-dialdehyds-(3.3′) $C_{14}H_{10}O_2$ = OHC·C_6H_4·C_6H_4·CHO.

Diphenyl-dialdehyd-(3.3′)-disulfonsäure-(4.4′) $C_{14}H_{10}O_8S_2$ = $(HO_3S)(OHC)C_6H_3$·$C_6H_3(CHO)(SO_3H)$. *B.* Beim Erhitzen von 4.4′-Dichlor-diphenyl-dialdehyd-(3.3′) mit Alkalisulfit (I. G. Farbenindustrie A.-G., Priv.-Mitt.). — Darstellung von nachchromierbaren Triphenylmethan-Farbstoffen durch Kondensation mit o- oder p-Kresotinsäure: BAYER & Co., D. R. P. 243749; *C.* **1912** I, 763; *Frdl.* **10**, 219.

e) Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2$.

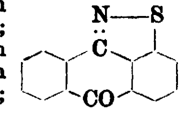
1. Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_2$.

1. ***Sulfonsäuren des Anthrachinons*** $C_{14}H_8O_2$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_4$.

Anthrachinon-sulfonsäure-(1), Anthrachinon-α-sulfonsäure $C_{14}H_8O_5S$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_3$·SO_3H *(S. 335)*. Fast farblose Blättchen (aus Eisessig). F: 214° (korr.) (ULLMANN, KERTÉSZ, *B.* **52**, 547), 210—211° (H. MEYER, SCHLEGL, *M.* **34**, 576). Leicht löslich in siedendem Eisessig (U., K.). — Gibt beim Kochen mit Zinn und rauchender Salzsäure in Eisessig Anthron-(9)-sulfonsäure-(1 oder 4) (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* **43**, 1009). Bei der Einw. von Aluminium-Pulver auf Anthrachinon-sulfonsäure-(1) in einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Eisessig entsteht das Diacetat der Anthrahydrochinon-sulfonsäure-(1);

[1]) Zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] DZIEWOŃSKI, GALITZERÓWNA, KOCWA, *C.* **1926** II, 2816.

analog entsteht das Dibenzoat (ECKERT, POLLAK, *M.* **38**, 14). Anthrachinon-sulfonsäure-(1) liefert beim Kochen mit Thionylchlorid Anthrachinon-sulfonsäure-(1)-chlorid (MEY., SCHL., *M.* **34**, 576). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Thionylchlorid unter Druck auf 170° entsteht 1-Chlor-anthrachinon (Höchster Farbw., D.R.P. 267544; *C.* **1914** I, 89; *Frdl.* **11**, 546). 1-Chlor-anthrachinon erhält man auch beim Zutropfen von Natriumchlorat-Lösung zu Anthrachinon-sulfonsäure-(1) in siedender Salzsäure (ULLMANN, OCHSNER, *A.* **381**, 2). Das Kaliumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) gibt beim Erhitzen mit Natriumpolysulfid und Ammoniak im Rohr auf 100° eine Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4284) (BAYER & Co., D. R. P. 216306; *C.* **1910** I, 69; *Frdl.* **9**, 744). Die Umwandlung des Kaliumsalzes in 1-Amino-anthrachinon durch Erhitzen mit wäßr. Ammoniak verläuft in besserer Ausbeute, wenn man dem Reaktionsgemisch Oxydationsmittel (BASF, D. R. P. 256515; *C.* **1913** I, 866; *Frdl.* **11**, 551) oder Bariumchlorid zusetzt (Höchster Farbw., D. R. P. 273810; *C.* **1914** I, 1903; *Frdl.* **12**, 411). Überführung in einen Küpenfarbstoff durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit Calciumthiosulfat auf 300—330°: WEDEKIND & Co., D. R. P. 296207; *C.* **1917** I, 461; *Frdl.* **13**, 434. Erhitzt man das Kaliumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit Kaliumcyanid oder Kaliumferrocyanid unter gewöhnlichem Druck, so erhält man hauptsächlich Anthrachinon; beim Erhitzen unter vermindertem Druck entstehen daneben geringe Mengen 1-Cyan-anthrachinon (ULLMANN, VAN DER SCHALK, *A.* **388**, 204; vgl. DIENEL, *B.* **39**, 932). — Hydrazinsalz $2C_{14}H_8O_5S + N_2H_4$. Gelbliche Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, löslich in Eisessig und Pyridin in der Wärme, unlöslich in Benzol, Aceton und Äther (ULLMANN, KERTÉSZ, *B.* **52**, 548). — $Ca(C_{14}H_7O_5S)_2$. Unlöslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in siedendem Wasser (U., K.). — $Ba(C_{14}H_7O_5S)_2$. Nadeln. Unlöslich in Wasser und Alkohol (U., K.). — $Pb(C_{14}H_7O_5S)_2$. Goldgelbe Blättchen. Löslich in siedendem Wasser (U., K.).



Anthrachinon-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_{14}H_7O_4ClS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Kochen von Anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit Thionylchlorid (H. MEYER, SCHLEGL, *M.* **34**, 576). Man erhitzt das Kaliumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid auf 120° (ULLMANN, KERTÉSZ, *B.* **52**, 546). — Goldgelbe Prismen (aus Nitrobenzol, Toluol oder Aceton). F: 218° (korr.) (U., K.), 203—204° (M., SCH.). Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Eisessig, löslich in siedendem Benzol und Toluol mit gelber Farbe, leicht löslich in siedendem Pyridin (U., K.). 50 g lösen sich in 80 cm³ siedendem Nitrobenzol (U., K.). — Geht bei Zimmertemperatur langsam, rasch beim Erhitzen auf 220° in 1-Chlor-anthrachinon über (U., K.). Gibt mit Natriumsulfid-Lösung unterhalb 40° Anthrachinon-sulfinsäure-(1) (Höchster Farbw., D. R. P. 263340; *C.* **1913** II, 829; *Frdl.* **11**, 543). Beim Kochen mit Natriumpolysulfid-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 281102; *C.* **1915** I, 180; *Frdl.* **12**, 440) oder bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 292457; *C.* **1916** II, 42; *Frdl.* **13**, 394) erhält man 1-Mercapto-anthrachinon.

5-Chlor-anthrachinon-sulfonsäure-(1) $C_{14}H_7O_5ClS = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ *(S. 336)*. Verwendung zur Darstellung saurer Wollfarbstoffe: BAYER & Co., D. R. P. 272300; *C.* **1914** I, 1473; *Frdl.* **11**, 607.

5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) $C_{14}H_7O_7NS = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ *(S. 336)*. *B.* {Durch Nitrieren der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) .... *C.* **1906** I, 880}; ULLMANN, KERTÉSZ, *B.* **52**, 552). Trennung von 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1): U., K. — Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Thionylchlorid auf ca. 170° (Höchster Farbw., D. R. P. 271681; *C.* **1914** I, 1317; *Frdl.* **11**, 547) oder beim Behandeln mit Natriumchlorat und Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 214150; *C.* **1909** II, 1394; *Frdl.* **9**, 674; U., K.) 5-Chlor-1-nitro-anthrachinon. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Ammoniak im Rohr auf 225° erhält man 1.5-Diamino-anthrachinon (U., K.). Liefert beim Kochen mit Phenylmercaptan in alkoh. Kalilauge 1-Phenylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) (GATTERMANN, *A.* **393**, 183, 185). — $KC_{14}H_6O_7NS$. Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). — Bariumsalz. 100 cm³ Wasser lösen bei 20° 0,07 g (U., K.).

5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_{14}H_6O_6NClS = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_2Cl$. *B.* Man erwärmt das Kaliumsalz der 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid (ULLMANN, KERTÉSZ, *B.* **52**, 554). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 277° (korr.). Leicht löslich in heißem Benzol und Toluol, schwer in Aceton und Eisessig. — Spaltet bei längerem Aufbewahren geringe Mengen SO_2 ab.

8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) $C_{14}H_7O_7NS = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ *(S. 337)*. *B.* {Durch Nitrieren der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) ... *C.* **1906** I, 880}; ULLMANN, KERTÉSZ, *B.* **52**, 552). — Trennung von 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1): U., K. — Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Thionylchlorid auf 170° (Höchster Farbw., D. R. P. 271681; *C.* **1914** I, 1317; *Frdl.* **11**, 547) oder beim Behandeln des Natriumsalzes

oder Bariumsalzes mit Natriumchlorat und Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 214150; *C.* **1909** II, 1394; *Frdl.* **9**, 674; U., K.) erhält man 8-Chlor-1-nitro-anthrachinon. Liefert beim Kochen mit Phenylmercaptan in alkoh. Kalilauge 1-Phenylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(8) (GATTERMANN, *A.* **393**, 183, 186). — $KC_{14}H_6O_7NS$. Ist in Wasser doppelt so leicht löslich wie das Kaliumsalz der 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (U., K.). — **Bariumsalz.** 100 cm^3 Wasser lösen bei 20° 0,25 g Salz (U., K.).

8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_{14}H_6O_6NClS = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_2Cl$. *B.* Man erwärmt das Kaliumsalz der 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid (ULLMANN, KERTÉSZ, *B.* **52**, 555). — Gelbe Nadeln. F: 245°.

8-Chlor-5-nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) $C_{14}H_6O_7NClS = O_2N \cdot C_6H_2Cl(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Nitrieren von 8-Chlor-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (BAYER & Co., D. R. P. 216306; *C.* **1910** I, 69; *Frdl.* **9**, 745). — Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Natriumpolysulfid und Ammoniak im Rohr auf 100° eine Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4390).

HO_3S N—S
C
CO
NH_2

Anthrachinon-sulfonsäure-(2), Anthrachinon-β-sulfonsäure $C_{14}H_8O_5S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ *(S. 337)*. *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) und Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) beim Erhitzen von 1 Tl. Anthrachinon mit 1 Tl. rauchender Schwefelsäure (46% SO_3-Gehalt) auf 160°; Trennung des Säuregemisches durch fraktionierte Krystallisation der Natriumsalze (CROSSLEY, *Am. Soc.* **37**, 2180; vgl. MAXIM, D. R. P. 293982; *C.* **1916** II, 619; *Frdl.* **13**, 282). Aus Anthracen-β-sulfonsäure durch Einw. von Stickstoffdioxyd in Nitrobenzol bei Temperaturen bis 100° (BASF, D. R. P. 268049; *C.* **1914** I, 200; *Frdl.* **11**, 541). — Bei der Einw. von Aluminium-Pulver auf Anthrachinon-sulfonsäure-(2) in einem Gemisch von Eisessig und konz. Schwefelsäure entsteht das Diacetat der Anthrahydrochinon-sulfonsäure-(2); analog entsteht das Dibenzoat (ECKERT, POLLAK, *M.* **38**, 15). Beim Kochen mit Thionylchlorid entsteht das Chlorid (H. MEYER, SCHLEGL, *M.* **34**, 577); beim Erhitzen mit Thionylchlorid auf 200—220° (H. MEYER, *M.* **36**, 722) erhält man 2-Chlor-anthrachinon. Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit NaOH auf ca. 300° wird Wasserstoff entwickelt (BOSWELL, DICKSON, *Am. Soc.* **40**, 1786). Überführung in einen olivbraunen Küpenfarbstoff durch Erhitzen mit Natriumsulfid auf 300°: WEDEKIND & Co., D. R. P. 293970; *C.* **1916** II, 621; *Frdl.* **13**, 439. Die Umwandlung in 2-Amino-anthrachinon durch Erhitzen mit wäßr. Ammoniak verläuft mit besserer Ausbeute, wenn man dem Reaktionsgemisch Oxydationsmittel (z. B. Braunstein) (BASF, D. R. P. 256515; *C.* **1913** I, 866; *Frdl.* **11**, 551) oder Bariumchlorid zusetzt (Höchster Farbw., D. R. P. 267212; *C.* **1913** II, 2067; *Frdl.* **11**, 552). Kocht man ein Gemisch des Natriumsalzes der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit Anilin und gepulvertem Natriumhydroxyd unter Durchleiten von Luft, so entsteht 2-Anilino-anthrachinon; analog reagieren p-Chlor-anilin und p-Toluidin (BASF, D. R. P. 288464; *C.* **1915** II, 1269; *Frdl.* **12**, 413).

Di-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid $C_{28}H_{14}O_4S = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3]_2S$ *(S. 338)*. Ist im Ergw. Bd. VII/VIII, S. 661 abgehandelt.

Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-chlorid $C_{14}H_7O_4ClS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_2Cl$ *(S. 339)*. *B.* Beim Erhitzen von Anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit Thionylchlorid (H. MEYER, SCHLEGL, *M.* **34**, 577) oder beim Erhitzen ihres Natriumsalzes mit Chlorsulfonsäure auf 100° (Höchster Farbw., D. R. P. 266521; *C.* **1913** II, 1716; *Frdl.* **11**, 542). — Krystalle (aus Chloroform). F: 193° (H. F.). — Gibt beim Behandeln mit Natriumsulfid-Lösung unterhalb 40° Anthrachinon-sulfinsäure-(2) (Höchster Farbw., D. R. P. 263340; *C.* **1913** II, 829; *Frdl.* **11**, 543); im geschlossenen Gefäß bei 100° erhält man 2-Mercapto-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 281102; *C.* **1915** I, 180; *Frdl.* **12**, 440). Liefert beim Erhitzen mit Thionylchlorid auf 220—230° 2-Chlor-anthrachinon (Höchster Farbw., D. R. P. 284976; *C.* **1915** II, 293; *Frdl.* **12**, 409).

7-Chlor-anthrachinon-sulfonsäure-(2)-chlorid $C_{14}H_6O_4Cl_2S = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_2Cl$. Gibt beim Behandeln mit Natriumsulfid-Lösung unterhalb 40° 7-Chlor-anthrachinon-sulfinsäure-(2) (Höchster Farbw., D. R. P. 263340; *C.* **1913** II, 829; *Frdl.* **11**, 543).

5.8-Dichlor-anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_6O_5Cl_2S = C_6H_2Cl_2(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ *(S. 339)*. *B.* Beim Erhitzen von 1.4-Dichlor-anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure (10% SO_3-Gehalt) auf 150—180° (WALSH, WEIZMANN, *Soc.* **97**, 688). — Überführung in Derivate der 5.8-Diamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2): BAYER & Co., D. R. P. 216773; *C.* **1910** I, 216; *Frdl.* **9**, 714; AGFA, D. R. P. 293100; *C.* **1916** II, 292; *Frdl.* **12**, 446. — $NaC_{14}H_5O_5Cl_2S$. Gelbbraune Krystalle (W., W.).

Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5), „ϱ-Anthrachinondisulfonsäure" $C_{14}H_8O_8S_2 = HO_3S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ *(S. 340)*. Das Kaliumsalz gibt beim Erhitzen mit Thionylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff auf 170° 1.5-Dichlor-anthrachinon (Höchster Farbw., D. R. P. 271681; *C.* **1914** I, 1317; *Frdl.* **11**, 547). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Natriumpolysulfid und Ammoniak im Rohr auf 150° entsteht eine Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4631) (BAYER & Co., D. R. P. 216306; *C.* **1910** I, 69; *Frdl.* **9**, 744). Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) liefert mit Äthylmercaptan in verd. Natronlauge bei 60° 1-Äthylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) und 1.5-Bis-äthylmercapto-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 224589; *C.* **1910** II, 611; *Frdl.* **10**, 597). — Verwendung zur Darstellung von Küpenfarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 226879; *C.* **1910** II, 1347; *Frdl.* **10**, 743; WEDEKIND & Co., D. R. P. 296207; *C.* **1917** I, 461; *Frdl.* **13**, 434.

N—S
C
C
S—N

Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8), „χ-Anthrachinondisulfonsäure" $C_{14}H_8O_8S_2 = HO_3S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ *(S. 341)*. Gibt beim Kochen mit Zinn und rauchender Salzsäure in Eisessig Anthron-(9)-disulfonsäure-(1.8 oder 4.5) (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* **43**, 1009). — Überführung in einen Küpenfarbstoff durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit trocknen Thiosulfaten: WEDEKIND & Co., D. R. P. 296207; *C.* **1917** I, 461; *Frdl.* **13**, 434.

Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6), „α-Anthrachinondisulfonsäure" $C_{14}H_8O_8S_2 = HO_3S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ *(S. 342)*. *B.* u. *Darst.* {Beim Erhitzen von Anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure ... *B.* **9**, 681}; vgl. CROSSLEY, *Am. Soc.* **37**, 2178). — Die Umwandlung des Natriumsalzes in 2.6-Diamino-anthrachinon durch Erhitzen mit wäßr. Ammoniak verläuft mit besserer Ausbeute, wenn man dem Reaktionsgemisch Kupfersulfat zusetzt (BASF, D. R. P. 256515; *C.* **1913** I, 866; *Frdl.* **11**, 551). Überführung in einen Küpenfarbstoff durch Verschmelzen des Natriumsalzes mit trocknem Natriumthiosulfat bei 250—300°: WEDEKIND & Co., D. R. P. 296207; *C.* **1917** I, 461; *Frdl.* **13**, 434. — Natriumsalz. Färbt sich am Sonnenlicht dunkel (CR.).

Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6)-dichlorid $C_{14}H_6O_6Cl_2S_2 = ClO_2S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_2Cl$. *B.* Man erhitzt das Natriumsalz der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) mit Chlorsulfonsäure auf 90—100° (Höchster Farbw., D. R. P. 266521; *C.* **1913** II, 1716; *Frdl.* **11**, 542). — Krystalle (aus Nitrobenzol oder Chlorbenzol). F: 250° (H. F., D. R. P. 266521). — Gibt beim Behandeln mit Natriumsulfid-Lösung unterhalb 40° Anthrachinon-disulfinsäure-(2.6) (H. F., D. R. P. 263340; *C.* **1913** II, 829; *Frdl.* **11**, 543).

Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7), „β-Anthrachinondisulfonsäure" $C_{14}H_8O_8S_2 = HO_3S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ *(S. 342)*. Zur Bildung aus Anthrachinon und Trennung von Anthrachinon-sulfonsäure-(2) und Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) vgl. CROSSLEY, *Am. Soc.* **37**, 2178. — Katalytische Wirkung des Natriumsalzes auf die Oxydation verschiedener organischer Verbindungen in wäßr. Lösung durch Luftsauerstoff im Sonnenlicht: NEUBERG, GALAMBOS, *Bio. Z.* **61**, 321; N., PETERSON, *Bio. Z.* **67**, 70. — Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak und Kupfersulfat unter Druck auf 200° 2.7-Diamino-anthrachinon (BASF, D. R. P. 256515; *C.* **1913** I, 866; *Frdl.* **11**, 551). — Natriumsalz. Rubinrot (CROSSLEY, *Am. Soc.* **39**, 123). — $BaC_{14}H_6O_8S_2 + 2H_2O$. Krystalle (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* **43**, 1010).

Hydrat des Natriumsalzes $Na_2C_{14}H_6O_8S_2 + H_2O$. Zur Konstitution vgl. CROSSLEY, *Am. Soc.* **39**, 123. — *B.* Beim Versetzen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Alkohol (CR., *Am. Soc.* **37**, 2179; **39**, 122). — Lachsfarben. Gibt bei 150° kein Wasser ab. Löslich in Wasser mit goldgelber Farbe, schwer löslich in Methanol, fast unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Essigester, Benzol, Ligroin, Anilin und Pyridin (CR., *Am. Soc.* **37**, 2179). Ist ein empfindlicher Indicator (goldgelb in saurer, rötlich in alkalischer Lösung). Gibt mit Alkohol, Chloroform und Toluol unbeständige Additionsverbindungen. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entsteht Anthrapurpurin (CR., *Am. Soc.* **39**, 122).

Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7)-dichlorid $C_{14}H_6O_6Cl_2S_2 = ClO_2S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_2Cl$. *B.* Man erhitzt das Natriumsalz der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) mit Chlorsulfonsäure auf 100° (Höchster Farbw., D. R. P. 266521; *C.* **1913** II, 1716; *Frdl.* **11**, 542). — Gelbliche Krystalle. F: 186°. Leicht löslich in heißem Chloroform. — Gibt beim Behandeln mit Natriumsulfid-Lösung unterhalb 40° Anthrachinon-disulfinsäure-(2.7) (H. F., D. R. P. 263340; *C.* **1913** II, 829; *Frdl.* **11**, 543).

2. *Sulfonsäuren des Phenanthrenchinons* $C_{14}H_8O_2$.

Phenanthrenchinon-sulfonsäure-(2)-methylester $C_{15}H_{10}O_5S = O_2C_{14}H_7 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von Phenanthren-sulfonsäure-(2)-methylester mit CrO_3 in Eisessig (SANDQVIST, *A.* **379**, 89). — Dimorph (?). Gelbe Blätter (aus Eisessig). F: 196—197° bezw. 192—192,5°.

Phenanthrenchinon-sulfonsäure-(2)-chlorid $C_{14}H_7O_4ClS = O_2C_{14}H_7 \cdot SO_2Cl$. *B.* Bei der Oxydation von Phenanthren-sulfonsäure-(2)-chlorid mit CrO_3 in Eisessig (SANDQVIST, *A.* **379**, 86). — Gelbe Blätter oder Nadeln (aus Eisessig). F: 245—246° (Zers.).

Phenanthrenchinon-sulfonsäure-(3)-methylester $C_{15}H_{10}O_5S = O_2C_{14}H_7 \cdot SO_3 \cdot CH_3$ *(S. 343)*. *B.* Durch Oxydation von 9-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3)-methylester mit CrO_3 in Eisessig (SANDQVIST, *A.* **398**, 136). — F: 234°.

Phenanthrenchinon-sulfonsäure-(3)-chlorid $C_{14}H_7O_4ClS = O_2C_{14}H_7 \cdot SO_2Cl$. *B.* Bei der Oxydation von Phenanthren-sulfonsäure-(3)-chlorid oder 9-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3)-chlorid mit CrO_3 in Eisessig (SANDQVIST, *A.* **398**, 135). — Dimorph(?). Gelbrote Nadeln. Schmilzt zwischen 228° und 238° (Zers.) (S., *A.* **398**, 135); F: 257° (S., *Ark. Kem. Min.* **4**, No. 33, S. 41; vgl. S., *A.* **398**, 135).

2. **Sulfonsäure des 2-Methyl-anthrachinons** $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot CH_3$.

2-Methyl-anthrachinon-sulfonsäure-(1) $C_{15}H_{10}O_5S = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen von Bis-[2-methyl-anthrachinonyl-(1)]-disulfid mit konz. Salpetersäure (ULLMANN, BINCER, *B.* **49**, 740). Durch Behandeln von 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon mit Natriumsulfit (HEPP, UHLENHUTH, RÖMER, *B.* **46**, 711). — Gibt beim Erhitzen mit Natriumchlorat und Salzsäure 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon (U., B.; H., U., R.). — $NaC_{15}H_9O_5S$. Nadeln (U., B.).

f) Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_2$.

1. ***Sulfonsäure des Naphthacenchinons*** $C_{18}H_{10}O_2$.

6-Chlor-naphthacenchinon-sulfonsäure-(x)[1] $C_{18}H_9O_5ClS = O_2C_{18}H_8Cl \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Chlor-naphthacenchinon mit rauchender Schwefelsäure (18% SO_3-Gehalt) auf dem Wasserbad (HELLER, *B.* **45**, 673). — Orangefarbene Nadeln. Schwer löslich in Mineralsäuren. — $NaC_{18}H_8O_5ClS$. Dunkelgelbe Nadeln (aus Eisessig).

2. ***Sulfonsäure des 1.2-Benzo-anthrachinons (Naphthanthrachinons)*** $C_{18}H_{10}O_2$.

Naphthanthrachinon-sulfonsäure-(x)-chlorid $C_{18}H_9O_4ClS = O_2C_{18}H_9 \cdot SO_2Cl$. F: 260° (Höchster Farbw., D. R. P. 263340; *C.* **1913** II, 829; *Frdl.* **11**, 543). — Gibt beim Erwärmen mit Natriumsulfid-Lösung Naphthanthrachinon-sulfinsäure-(x).

3. Sulfonsäure einer Trioxo-Verbindung.

Sulfonsäure des Anthrachinon-aldehyds-(2) $C_{15}H_8O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot CHO$.

1-Chlor-anthrachinon-aldehyd-(2)-sulfonsäure-(x) $C_{15}H_7O_6ClS = O_2C_{14}H_5Cl(CHO) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Sulfurierung von 1-Chlor-anthrachinon-aldehyd-(2) (BAYER & Co., D. R. P. 258517; *C.* **1913** I, 1556; *Frdl.* **11**, 239). — Überführung in einen nachchromierbaren Triarylmethanfarbstoff durch Kondensation mit 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure und darauffolgende Oxydation: B. & Co.

F. Oxy-oxo-sulfonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

a) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. **Sulfonsäuren des 4-Oxy-benzaldehyds** $C_7H_6O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$.

4-Oxy-benzaldehyd-sulfonsäure-(2) $C_7H_6O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 4-Amino-benzaldehyd-sulfonsäure-(2) und erhitzt die Diazoniumsalzlösung auf 70—95° (BAYER & Co., D. R. P. 228838; *C.* **1911** I, 51; *Frdl.* **10**, 217). — Leicht löslich in Wasser. — Gibt mit salzsaurem Benzidin einen feurig roten Niederschlag. Überführung in einen nachchromierbaren Triphenylmethanfarbstoff durch Kondensation mit 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure: B. & Co.

CHO
$\cdot SO_3H$
OH

[1]) Zur Konstitution des Ausgangsmaterials s. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 440.

4-Oxy-benzaldehyd-sulfonsäure-(3) $C_7H_6O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-benzaldehyd durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 65° (BAYER & Co., D. R. P. 228838; *C.* **1911** I, 51; *Frdl.* **10**, 215, 217). — Leicht löslich in Wasser. — Gibt mit essigsaurem Phenylhydrazin in heißem Wasser eine ziemlich leicht lösliche krystallinische Verbindung. Überführung in einen nachchromierbaren Triphenylmethanfarbstoff durch Kondensation mit 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure: B. & Co.

CHO · SO₃H OH

2. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_8O_2$.

1. ***Sulfonsäure des 2-Oxy-acetophenons*** $C_8H_8O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$.

2-Oxy-acetophenon-ω-sulfonsäure $C_8H_8O_5S = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus Acetylsalicoyl-methionsäure-bis-äthylanilid durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure (SCHROETER, *A.* **418**, 255). — $Ba(C_8H_7O_5S)_2$.

2. ***Sulfonsäure des 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyds*** $C_8H_8O_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CHO$.

6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd-sulfonsäure-(5) $C_8H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 50° (BAYER & Co., D. R. P. 228838; *C.* **1911** I, 51; *Frdl.* **10**, 216, 217). — Leicht löslich in Wasser. — Gibt mit essigsaurem Phenylhydrazin weiße, mit essigsaurem p-Toluidin orangefarbene Krystalle. Überführung in einen nachchromierbaren Triphenylmethanfarbstoff durch Kondensation mit 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure: B. & Co.

CHO · OH CH₃ · SO₃H

b) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$.

Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_8O_2$.

1. ***Sulfonsäure des 2-Oxy-naphthaldehyds-(1)*** $C_{11}H_8O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CHO$.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-sulfonsäure-(7) $C_{11}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) durch Kochen mit Chloroform und Natronlauge (GEIGY A. G., D. R. P. 97934; *Frdl.* **5**, 141; *C.* **1898** II, 800). — Verwendung zur Darstellung von Diphenylnaphthylmethanfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 216686; *C.* **1910** I, 132; *Frdl.* **10**, 207.

CHO HO₃S · · OH

2. ***Sulfonsäure des 4-Oxy-naphthaldehyds-(1)*** $C_{11}H_8O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CHO$.

4-Oxy-naphthaldehyd-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{11}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel *(S. 346)*. Verwendung zur Darstellung von Diphenylnaphthylmethanfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 216686; *C.* **1910** I, 132; *Frdl.* **10**, 208.

CHO · SO₃H OH

3. ***Sulfonsäuren des 1-Oxy-naphthaldehyds-(2)*** $C_{11}H_8O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CHO$.

1-Oxy-naphthaldehyd-(2)-sulfonsäure-(4) $C_{11}H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel *(S. 346)*. Verwendung zur Darstellung von Diphenylnaphthylmethanfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 216686; *C.* **1910** I, 132; *Frdl.* **10**, 208.

OH · CHO SO₃H

1-Oxy-naphthaldehyd-(2)-disulfonsäure-(4.8) $C_{11}H_8O_8S_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 347)*. Verwendung zur Darstellung von Diphenylnaphthylmethanfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 216686; *C.* **1910** I, 132; *Frdl.* **10**, 208.

HO₃S OH · CHO SO₃H

c) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2$.

Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{14}O_2$.

1. ***Sulfonsäure des 4-Oxy-ω-benzyl-acetophenons*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4-Methoxy-ω-benzyl-acetophenon-sulfonsäure-(3?) $C_{16}H_{16}O_5S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 4-Methoxy-ω-benzyl-acetophenon durch Einw. von

konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (PFEIFFER, NEGREANU, *B.* **50**, 1475). — Nadeln mit 5 H_2O. Zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Wasser, unlöslich in Äther. — $NH_4C_{16}H_{15}O_5S$. Prismen (aus Wasser). F: 270° bis 271°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther.

2. ***Sulfonsäure des ω-[4-Oxy-benzyl]-acetophenons*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$.

ω-[4-Methoxy-3(?)-sulfo-benzyl]-acetophenon $C_{16}H_{16}O_5S = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus ω-Anisyl-acetophenon durch Einw. von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (PFEIFFER, NEGREANU, *B.* **50**, 1473). — Prismatische Nadeln mit 2 H_2O (aus Essigsäure). F: 146°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. — $NH_4C_{16}H_{15}O_5S + H_2O$. Nadeln. F: 245°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

d) Sulfonsäure einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-18}O_2$.

4-Methoxy-chalkon-sulfonsäure-(3?) $C_{16}H_{14}O_5S = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 4-Methoxy-chalkon durch Einw. von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (PFEIFFER, NEGREANU, *B.* **50**, 1470). — Gelbe prismatische Nadeln mit 2 H_2O. Färbt sich oberhalb 140° orangerot; F: 160—162°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefgelber Farbe (PF., N., *B.* **50**, 1468). — $NH_4C_{16}H_{13}O_5S + H_2O$. Hellgelbe Nadeln. F: 261°.

e) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_2$.

1. Sulfonsäure des 4'-Oxy-fuchsons $C_{19}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):C<\begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}>CO$.

4'-Oxy-fuchson-sulfonsäure-(2'') $C_{19}H_{14}O_5S = O:C_6H_4:C(C_6H_4\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ ist die desmotrope Form des Phenolsulfureins $C_6H_4<\begin{matrix}SO_2\\C(C_6H_4\cdot OH)_2\end{matrix}>O$, Syst. No. 2725.

2. Sulfonsäure des 4'-Oxy-3.3'-dimethyl-fuchsons $C_{21}H_{18}O_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(C_6H_5):C<\begin{matrix}CH:C(CH_3)\\CH=\!=CH\end{matrix}>CO$.

4'-Oxy-3.3'-dimethyl-fuchson-sulfonsäure-(2'') $C_{21}H_{18}O_5S = O:C_6H_3(CH_3):C[C_6H_3(CH_3)\cdot OH]\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ ist die desmotrope Form des o-Kresolsulfureins $C_6H_4<\begin{matrix}SO_2\\C[C_6H_3(CH_3)\cdot OH]_2\end{matrix}>O$, Syst. No. 2725.

3. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{27}H_{30}O_2$.

1. ***Sulfonsäure des 4'-Oxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-fuchsons*** $C_{27}H_{30}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot C(C_6H_5):C<\begin{matrix}C(CH_3)=\!=CH\\CH:C[CH(CH_3)_2]\end{matrix}>CO$.

4'-Oxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-fuchson-sulfonsäure-(2'') $C_{27}H_{30}O_5S = O:C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]:C\{C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]\cdot OH\}\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ ist die desmotrope Form des Thymolsulfureins $C_6H_4<\begin{matrix}SO_2\\C\{C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]\cdot OH\}_2\end{matrix}>O$, Syst. No. 2725.

2. ***Sulfonsäure des 4'-Oxy-3.3'-dimethyl-6.6'-diisopropyl-fuchsons*** $C_{27}H_{30}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot C(C_6H_5):C<\begin{matrix}CH=\!=C(CH_3)\\C[CH(CH_3)_2]:CH\end{matrix}>CO$.

4'-Oxy-3.3'-dimethyl-6.6'-diisopropyl-fuchson-sulfonsäure-(2'') $C_{27}H_{30}O_5S = O:C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]:C\{C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]\cdot OH\}\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ ist die desmotrope Form des Carvacrolsulfureins $C_6H_4<\begin{matrix}SO_2\\C\{C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]\cdot OH\}_2\end{matrix}>O$, Syst. No. 2725.

2. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Sulfonsäure einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-16}O_3$.

4-Methoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon-sulfonsäure-(x) $C_{17}H_{18}O_6S$ = $HO_3S \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 4-Methoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon durch Einw. von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (PFEIFFER, NEGREANU, *B.* **50**, 1476). — Nadeln mit $3H_2O$ (aus verd. Salzsäure). Sintert unterhalb 100°; F: ca. 149°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $NH_4C_{17}H_{17}O_6S + 0,5H_2O$. Blättchen. F: 278°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

b) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_3$.

1. Sulfonsäure des 1.2 (oder 3.4)-Dioxy-anthrons-(9) bezw. des 1.2 (oder 3.4)-Dioxy-anthranols-(9) $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_4<{CO \atop CH_2}>C_6H_2(OH)_2$ bezw. $C_6H_4\left\{{C(OH) \atop CH}\right\}C_6H_2(OH)_2$.

1.2(oder 3.4)-Dioxy-anthron-(9)-sulfonsäure-(3 oder 2) bezw. **1.2(oder 3.4)-Dioxy-anthranol-(9)-sulfonsäure-(3 oder 2)** $C_{14}H_{10}O_6S$, s. untenstehende Formeln bezw. $C_6H_4\left\{{C(OH) \atop CH}\right\}C_6H(OH)_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 1.2-Dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3) durch Reduktion mit Zinn, Eisessig und rauchender Salzsäure in der Siedehitze

[Strukturformeln: Anthron mit CO, CH_2; OH, ·OH, ·SO_3H oder Anthron mit CO, CH_2; ·SO_3H, ·OH, OH]

(LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* **43**, 1011). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Sehr leicht löslich in Wasser und 50%iger Essigsäure. — Wird in alkal. Lösung an der Luft langsam oxydiert. — $NaC_{14}H_9O_6S$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure). Verkohlt bei der Sublimation zum größten Teil.

2. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_3$.

1. ***Sulfonsäure des 4-Oxy-ω-[4-oxy-benzal]-acetophenons*** $C_{15}H_{12}O_3$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

4.4'-Dimethoxy-chalkon-sulfonsäure-(3) $C_{17}H_{16}O_6S$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. PFEIFFER, NEGREANU, *B.* **50**, 1468. — *B.* Aus 4.4'-Dimethoxy-chalkon durch Einw. von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (PFEIFFER, NEGREANU, *B.* **50**, 1471). — Schwach rötliche Blättchen. F: ca. 180—181°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Chloroform und Eisessig, unlöslich in Äther. — Liefert bei der Oxydation mit siedender alkalischer Permanganat-Lösung Anissäure und 3-Sulfo-anissäure. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe (PF., N., *B.* **50**, 1468). — $NH_4C_{17}H_{15}O_6S + 2H_2O$. Blättchen (aus wäßr. Ammoniak). F: 279°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther.

2. ***Sulfonsäure des 2.4-Dioxy-ω-benzal-acetophenons*** $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$.

2'-Oxy-4'-methoxy-chalkon-sulfonsäure-(x), 2-Oxy-4-methoxy-ω-benzal-acetophenon-sulfonsäure-(x), Benzalpäonol-sulfonsäure $C_{16}H_{14}O_6S = (CH_3 \cdot O)(HO) \cdot C_{15}H_9O \cdot SO_3H$. *B.* Aus Benzalpäonol durch Einw. von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (PFEIFFER, NEGREANU, *B.* **50**, 1472). — Gelbliche Nadeln mit 2 H_2O. F: 163° bis 164°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. — $NH_4C_{16}H_{13}O_6S + 2H_2O$. Fast farblose Nadeln. F: 256°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther.

c) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_3$.

Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_3$.

1. ***Sulfonsäuren des 1-Oxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$.

1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_8O_6S$, s. nebenstehende Formel *(S. 350)*. *B.* Aus 2-Thio-alizarin durch Einw. von Hypochlorit in alkal. Lösung (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 290084; *C.* **1916** I, 397; *Frdl.* **12**, 439).

1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(4) $C_{14}H_8O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Bis-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-disulfid durch Oxydation mit $30^0/_0$igem Wasserstoffperoxyd in konz. Schwefelsäure (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **52**, 2188). — Nadeln (aus Eisessig). F: 220°. — Ammoniumsalz und Natriumsalz bilden rotbraune Blättchen, die in kaltem Wasser wenig löslich sind.

1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_{14}H_7O_5ClS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH) \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus Bis-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-disulfid durch Einw. von Chlor in Chloroform oder Eisessig (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **47**, 1200; **52**, 2189). — Goldglänzende Blättchen (aus Chloroform). F: 246°. Löslich in Chloroform, Eisessig und Benzol, schwer löslich in Benzin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

2-Nitro-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(4) $C_{14}H_7O_8NS = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Aus Bis-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-disulfid durch Einw. von Salpeterschwefelsäure (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **52**, 2189). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). Beginnt sich bei 255° schwarz zu färben. F: 278°. — $NaC_{14}H_6O_8NS$. Gelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

1-Methylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{15}H_{10}O_5S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Rhodan-anthrachinon-sulfonsäure-(5) durch aufeinanderfolgendes Kochen mit Kalilauge und Erwärmen mit Methylhalogenid (GATTERMANN, *A.* **393**, 179). — $KC_{15}H_9O_5S_2 + 2H_2O$. Orangerote Stäbchen (aus verd. Essigsäure).

1-Äthylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{16}H_{12}O_5S_2 = C_2H_5 \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2 C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) durch Erwärmen mit Äthylmercaptan und Natronlauge auf 60° (BAYER & Co., D. R. P. 224589; *C.* **1910** II, 611; *Frdl.* **10**, 597). — Natriumsalz. Orangefarbene Blättchen. Löslich in Wasser mit orangegelber, in konz. Schwefelsäure mit schmutzig violetter Farbe. Färbt Wolle in saurem Bade gelb.

1-Phenylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{20}H_{12}O_5S_2 = C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2 C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) durch Kochen mit Phenylmercaptan in alkoh. Kalilauge (GATTERMANN, *A.* **393**, 185). — $KC_{20}H_{11}O_5S_2$. Gelbrote Nadeln (aus Wasser).

1-[4-Nitro-phenylmercapto]-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{20}H_{11}O_7NS_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) durch Kochen mit 4-Nitro-phenylmercaptan in alkoh. Kalilauge (GATTERMANN, *A.* **393**, 185). — $KC_{20}H_{10}O_7NS_2$. Gelbe Nadeln (aus Wasser).

1-p-Tolylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{21}H_{14}O_5S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) durch Kochen mit p-Tolylmercaptan in alkoh. Kalilauge (GATTERMANN, *A.* **393**, 185). — $KC_{21}H_{13}O_5S_2$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser).

1-Benzylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{21}H_{14}O_5S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. — $KC_{21}H_{13}O_5S_2 + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser) (GATTERMANN, *A.* **393**, 185).

1-[Anthrachinonyl-(1)-mercapto]-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{28}H_{14}O_7S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 1-Mercapto-anthrachinon und 5-Chlor-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (BAYER & Co., D. R. P. 274357; *C.* **1914** I, 2126; *Frdl.* **12**, 443). — Orangefarbenes Pulver. Löslich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe. Färbt Wolle aus saurem Bad orangegelb.

1-Rhodan-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{15}H_7O_5NS_2 = NC \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Man diazotiert das Kaliumsalz der 5-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit Nitrosylschwefelsäure und verkocht das Diazoniumsulfat mit Kaliumrhodanid (GATTERMANN, *A.* **393**, 178). — $KC_{15}H_6O_5NS_2 + H_2O$. Gelbbraune Blättchen (aus Essigsäure).

1-[2-Carboxy-phenylmercapto]-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{21}H_{12}O_7S_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Aus 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) durch Kochen mit 2-Mercapto-benzoesäure in alkoh. Kalilauge (GATTERMANN, *A.* **393**, 185). — $KC_{21}H_{11}O_7S_2$. Orangerote Blätter (aus Wasser).

Bis-[5-sulfo-anthrachinonyl-(1)]-disulfid $C_{28}H_{14}O_{10}S_4 = HO_3S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Aus 1-Rhodan-anthrachinon-sulfonsäure-(5) beim Kochen mit Kalilauge und nachfolgenden Oxydieren mit Luft (GATTERMANN, *A.* **393**, 179). — $K_2C_{28}H_{12}O_{10}S_4$. Gelbe Nadeln oder dunkelrote Prismen (aus verd. Essigsäure).

1-Selenmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5), 5-Sulfo-anthrachinonyl-(1)-selenmercaptan $C_{14}H_8O_5SSe = HSe\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 1-Cyanseleno-anthrachinon-sulfonsäure-(5) durch Erwärmen mit Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 264940; *C.* **1913** II, 1351; *Frdl.* **11**, 1129). — Natriumsalz. Rote Nadeln (aus verd. Salzsäure). Färbt Wolle aus schwach saurem Bad gelbrot. Die alkal. Lösung ist blau und wird beim Erhitzen an der Luft gelbrot.

1-Cyanseleno-anthrachinon-sulfonsäure-(5), 5-Sulfo-anthrachinonyl-(1)-selencyanid $C_{15}H_7O_5NSSe = NC\cdot Se\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Durch Erwärmen von diazotierter 5-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit Kaliumselencyanid in siedender wäßriger Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 256667, 264139; *C.* **1913** I, 973; II, 1180; *Frdl.* **11**, 1128, 1129). — Liefert bei der Einw. von konz. Ammoniak eine Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4333). Das Natriumsalz liefert beim Erwärmen mit Natronlauge 5-Sulfo-anthrachinonyl-(1)-selenmercaptan (B. & Co., D. R. P. 264940; *C.* **1913** II, 1351; *Frdl.* **11**, 1129). — Kaliumsalz. Gelbe Nadeln. Löslich in Wasser und konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

1-Methylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{15}H_{10}O_5S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Rhodan-anthrachinon-sulfonsäure-(6) durch aufeinanderfolgendes Kochen mit Kalilauge und Erwärmen mit Methylhalogenid (GATTERMANN, *A.* **393**, 181). — $KC_{15}H_9O_5S_2 + 2H_2O$. Orangerote Prismen (aus Alkohol + Essigsäure).

1-Äthylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{16}H_{12}O_5S_2 = C_2H_5\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Aus 1-Rhodan-anthrachinon-sulfonsäure-(6) durch aufeinanderfolgendes Kochen mit Kalilauge und Erwärmen mit Äthylhalogenid (GATTERMANN, *A.* **393**, 186). — $KC_{16}H_{11}O_5S_2$. Gelbe Blättchen (aus Wasser).

1-Phenylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{20}H_{12}O_5S_2 = C_6H_5\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Aus 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) und Phenylmercaptan in siedender alkoh. Kalilauge (GATTERMANN, *A.* **393**, 186). — $KC_{20}H_{11}O_5S_2$. Gelbe Nadeln (aus Wasser).

1-p-Tolylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{21}H_{14}O_5S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* analog der Phenylverbindung. — $KC_{21}H_{13}O_5S_2$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (GATTERMANN, *A.* **393**, 186).

1-Rhodan-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{15}H_7O_5NS_2 = NC\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Aus diazotierter 5-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) durch Umsetzen mit Kaliumrhodanid und Verkochen (GATTERMANN, *A.* **393**, 181). — $KC_{15}H_6O_5NS_2 + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser).

1-[2-Carboxy-phenylmercapto]-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{21}H_{12}O_7S_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Analog der Phenylverbindung. — $KC_{21}H_{11}O_7S_2$. Gelbe Blättchen (GATTERMANN, *A.* **393**, 187).

Bis-[6-sulfo-anthrachinonyl-(1)]-disulfid $C_{28}H_{14}O_{10}S_4 = HO_3S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Aus 1-Rhodan-anthrachinon-sulfonsäure-(6) durch Kochen mit Kalilauge und nachfolgende Oxydation mit Luft (GATTERMANN, *A.* **393**, 181). — $K_2C_{28}H_{12}O_{10}S_4$. Gelbe Prismen (aus verd. Essigsäure).

1-Methylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(7) $C_{15}H_{10}O_5S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Rhodan-anthrachinon-sulfonsäure-(7) durch aufeinanderfolgendes Kochen mit Kalilauge und Erwärmen mit Methylhalogenid (GATTERMANN, *A.* **393**, 183). — $KC_{15}H_9O_5S_2$. Orangerote Nadeln (aus verd. Essigsäure).

1-Rhodan-anthrachinon-sulfonsäure-(7) $C_{15}H_7O_5NS_2 = NC\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Aus diazotierter 8-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) durch Umsetzen mit Kaliumrhodanid und nachfolgendes Verkochen (GATTERMANN, *A.* **393**, 182). — $KC_{15}H_6O_5NS_2 + H_2O$. Hellgelbe Prismen (aus verd. Essigsäure).

Bis-[7-sulfo-anthrachinonyl-(1)]-disulfid $C_{28}H_{14}O_{10}S_4 = HO_3S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Aus 1-Rhodan-anthrachinon-sulfonsäure-(7) durch Kochen mit Kalilauge und nachfolgendes Oxydieren mit Luft (GATTERMANN, *A.* **393**, 182). — $K_2C_{28}H_{12}O_{10}S_4 + 5H_2O$. Hellgelbe Tafeln (aus verd. Alkohol).

1-Methylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(8) $C_{15}H_{10}O_5S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Rhodan-anthrachinon-sulfonsäure-(8) durch aufeinanderfolgendes Kochen mit Kalilauge und Erwärmen mit Methylhalogenid (GATTERMANN, *A.* **393**, 180). — $KC_{15}H_9O_5S_2$. Orangerote Nadeln (aus verd. Essigsäure).

HO_3S $S\cdot CH_3$ CO CO

1-Phenylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(8) $C_{20}H_{12}O_5S_2 = C_6H_5\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Aus 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) und Phenylmercaptan in siedender alkoholischer Kalilauge (GATTERMANN, *A.* **393**, 186). — $KC_{20}H_{11}O_5S_2$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser).

1-p-Tolylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(8) $C_{21}H_{14}O_5S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Analog der Phenylverbindung. — $KC_{21}H_{13}O_5S_2$. Ziegelrote Nadeln (aus Wasser) (GATTERMANN, *A.* **393**, 186).

1-Rhodan-anthrachinon-sulfonsäure-(8) $C_{15}H_7O_5NS_2 = NC\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Aus diazotierter 8-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) durch Umsetzen mit Kaliumrhodanid und nachfolgendes Verkochen (GATTERMANN, *A.* **393**, 180). — $KC_{15}H_6O_5NS_2 + 1^1/_2H_2O$. Braune Prismen (aus verd. Essigsäure).

4-Nitro-1-selenmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(8), 4-Nitro-8-sulfo-anthrachinonyl-(1)-selenmercaptan $C_{14}H_7O_7NSSe = HSe\cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 8-Chlor-5-nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) durch Erhitzen mit Kaliumselenid in wäßr. Lösung auf 80° (BAYER & Co., D. R. P. 264941; *C.* **1913 II**, **1351**; *Frdl.* **11**, 1130). — Färbt Wolle aus saurem Bade violettrot.

2. ***Sulfonsäure des 2-Oxy-phenanthrenchinons*** $C_{14}H_8O_3 = HO\cdot C_{14}H_7O_2$.

2-Oxy-phenanthrenchinon-sulfonsäure-(x) $C_{14}H_8O_6S = HO\cdot C_{14}H_6O_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus 2-Oxy-phenanthrenchinon durch Einw. von 70% SO_3 enthaltender Schwefelsäure bei 35—40° (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* **109**, 620). — $BaC_{14}H_6O_6S$ (bei 140°). Violett. Leicht löslich in siedendem Wasser, unlöslich in absol. Alkohol.

d) Sulfonsäure einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-26}O_3$.

Sulfonsäure des 9-Oxy-naphthacenchinons $C_{18}H_{10}O_3 = HO\cdot C_{18}H_9O_2$.

9-Oxy-naphthacenchinon-sulfonsäure-(x) $C_{18}H_{10}O_6S = HO\cdot C_{18}H_8O_2\cdot SO_3H$ *(S. 353)*. Liefert beim Erhitzen mit 20%igem Ammoniak im Autoklaven auf 120—130° einen Farbstoff, der Wolle in saurem Bade ponceaurot färbt (GEIGY A. G., D. R. P. 233779; *C.* **1911 I**, **1390**; *Frdl.* **10**, 620).

10-Chlor-9-oxy-naphthacenchinon-sulfonsäure-(x) $C_{18}H_9O_6ClS = HO\cdot C_{18}H_7ClO_2\cdot SO_3H$. *B.* Man erwärmt 2-[4-Chlor-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure mit rauchender Schwefelsäure (25% SO_3-Gehalt) auf 40° und erhitzt nach Zusatz von Borsäure auf 90—95° (GEIGY A. G., D. R. P. 226230, 233779; *C.* **1910 II**, 1257; **1911 I**, 1390; *Frdl.* **10**, 582, 620). — Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak im Autoklaven auf 120—130° einen krystallinischen Farbstoff, der Wolle in saurem Bade rotviolett färbt.

3. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_4$.

Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_4O_4$.

1. ***Sulfonsäuren des 2.5-Dioxy-chinons*** $C_6H_4O_4 = C_6H_2O_2(OH)_2$.

2.5-Dioxy-chinon-sulfonsäure-(3) $C_6H_4O_7S = HC{<}{}^{C(OH)\cdot CO}_{CO\cdot C(OH)}{>}C\cdot SO_3H$. *B.* In geringer Menge aus Hydrochinonsulfonsäure durch Oxydation mit FEHLINGscher Lösung (PINNOW, *J. pr.* [2] **98**, 90). — $Na_3C_6HO_7S + H_2O$. Ziegelrote Tafeln. — $Ag_3C_6HO_7S + H_2O$. Dunkelbraunrotes Pulver. Schwer löslich in Wasser.

2.5 - Dioxy - chinon - disulfonsäure - (3.6), Euthiochronsäure $C_6H_4O_{10}S_2 = HO_3S\cdot C{<}{}^{C(OH)\cdot CO}_{CO\cdot C(OH)}{>}C\cdot SO_3H$ *(S. 353)*. *B.* Das Trikaliumsalz entsteht aus dem Kaliumsalz der 4.5-Dibrom-brenzcatechin-disulfonsäure-(3.6) durch Einw. von konz. Salpetersäure unter Eiskühlung und nachfolgendes Behandeln mit Wasser (JACKSON, BEGGS, *Am. Soc.* **38**, 681). Das Tetrakaliumsalz entsteht aus dem Kaliumsalz der 4.5-Dibrom-brenzcatechin-disulfonsäure-(3.6) durch Kochen mit Kalilauge (J., B.).

2. ***Sulfonsäure eines x.x-Dioxy-chinons*** $C_6H_4O_4 = C_6H_2O_2(OH)_2$.

Dioxychinondisulfonsäure $C_6H_4O_{10}S_2 = (HO)_2C_6O_2(SO_3H)_2$. *B.* Aus β-Hydrochinondisulfonsäure durch Oxydation mit FEHLINGscher Lösung (PINNOW, *J. pr.* [2] **98**, 85). — $Na_2C_6H_2O_{10}S_2 + H_2O$. — $Na_4C_6O_{10}S_2 + H_2O$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ag_4C_6O_{10}S_2 + H_2O$. Verpufft beim Erhitzen. Etwas löslich in Wasser.

b) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_4$.

Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_4$.

1. ***Sulfonsäure des 1.2.6 (oder 2.5.6) - Trioxy - anthrons - (9)*** bezw. ***des 1.2.6 (oder 2.5.6) - Trioxy - anthranols - (9)*** $C_{14}H_{10}O_4 = HO\cdot C_6H_3{<}{}^{CO}_{CH_2}{>}C_6H_2(OH)_2$ bezw. $HO\cdot C_6H_3\left\{{}^{C(OH)}_{CH}\right\}C_6H_2(OH)_2$.

1.2.6 (oder 2.5.6)-Trioxy-anthron-(9)-sulfonsäure-(3? oder 7?) bezw. **1.2.6 (oder 2.5.6)-Trioxy-anthranol-(9)-sulfonsäure-(3? oder 7?)** $C_{14}H_{10}O_7S = C_{14}H_6O(OH)_3\cdot SO_3H$ bezw. $C_{14}H_5(OH)_4\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Reduktion des Natriumsalzes der 1.2.6-Trioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3?) mit Zinn und Eisessig + rauchender Salzsäure in der Siedehitze (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* **43**, 1011). — $NaC_{14}H_9O_7S$.

2. ***Sulfonsäure des 1.2.7 (oder 3.5.6) - Trioxy - anthrons - (9)*** bezw. ***des 1.2.7 (oder 3.5.6) - Trioxy - anthranols - (9)*** $C_{14}H_{10}O_4 = HO\cdot C_6H_3{<}{}^{CO}_{CH_2}{>}C_6H_2(OH)_2$ bezw. $HO\cdot C_6H_3\left\{{}^{C(OH)}_{CH}\right\}C_6H_2(OH)_2$.

1.2.7 (oder 3.5.6) - Trioxy-anthron - (9) - sulfonsäure - (3? oder 7?) bezw. **1.2.7 (oder 3.5.6) - Trioxy - anthranol-(9)-sulfonsäure-(3? oder 7?)** $C_{14}H_{10}O_7S = C_{14}H_6O(OH)_3\cdot SO_3H$ bezw. $C_{14}H_5(OH)_4\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus dem Natriumsalz der 1.2.7-Trioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3?) durch Reduktion mit Zinn und Eisessig + rauchender Salzsäure in der Siedehitze (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* **43**, 1011). — $NaC_{14}H_9O_7S + 2{,}5H_2O$. Die mit Soda versetzte wäßr. Lösung färbt sich an der Luft zuerst gelbbraun, dann grün.

c) Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_4$.

Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_4$.

1. ***Sulfonsäure des 1.2-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$.

1.2-Dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3), Alizarin-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_8O_7S$, s. nebenstehende Formel *(S. 355)*. Diffusion des Natriumsalzes (Alizarinrot S) in wäßr. Lösung und in Gelatine-Lösung: HERZOG, POLOTZKY, *Ph. Ch.* **87**, 464, 482. — Umsetzung mit Chromsalzen: BASF, D. R. P. 280505; *C.* **1915** I, 30; *Frdl.* **11**, 1199.

[Strukturformel: Anthrachinon mit OH, ·OH, ·SO_3H]

Beim Einleiten von Chlor in eine heiße wäßrige Lösung von Alizarin-sulfonsäure-(3) entsteht 3-Chlor-alizarin (HELLER, *B.* **46**, 2706). Durch Einw. von Kaliumbromid und Kaliumbromat auf eine schwefelsaure Lösung von Alizarin-sulfonsäure-(3) erhält man 3-Brom-alizarin (H., *B.* **46**, 2704). Überführung in Küpenfarbstoffe durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Thiosulfaten auf 300—350°: WEDEKIND & Co., D. R. P. 298182; *C.* **1917** II, 147; *Frdl.* **13**, 437. — Farbreaktion bei aufeinanderfolgender Einw. von Brom, Hydrazinsulfat und Natriumcarbonat auf das Natriumsalz in Wasser: MATHEWSON, *Chem. N.* **107**, 265. — Das Natriumsalz findet als Indicator in der Alkalimetrie Verwendung; zum Umschlagspunkt vgl. MICHAELIS, RONA, *Bio. Z.* **23**, 62; BERCZELLER, *Bio. Z.* **84**, 172; KOLTHOFF, *C.* **1916** II, 278; KRUYT, KOLTHOFF, *C.* **1917** II, 670. Verwendung des Natriumsalzes zum Nachweis und zur Bestimmung von Aluminium: ATACK, *C.* **1916** I, 176.

Alizarin-sulfonsäure-(3)-chlorid $C_{14}H_7O_6ClS = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Alizarin-sulfonsäure-(3) und Chlorsulfonsäure bei 80—90° (Höchster Farbw., D. R. P. 266521; *C.* **1913** II, 1716; *Frdl.* **11**, 542). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 243°.

2. *Sulfonsäuren des 1.4-Dioxy-anthrachinons* $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$.

1.4-Dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2), Chinizarin-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_8O_7S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2) durch Reduktion und Ersatz der Amino-Gruppe durch die Hydroxyl-Gruppe (BAYER & Co., D. R. P. 285614; *C.* **1915** II, 296; *Frdl.* **12**, 516). Aus Chinizarin durch Kochen mit wäßr. Lösungen von Natriumsulfit oder Kaliumsulfit und Braunstein (B. & Co., D. R. P. 287867; *C.* **1915** II, 1063; *Frdl.* **12**, 436). — Umsetzung mit Chromsalzen: BASF, D. R. P. 280505; *C.* **1915** I, 30; *Frdl.* **11**, 1199. — Verwendung für Farblacke: B. & Co., D. R. P. 285614. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; bei Zusatz von Borsäure tritt rötliche Fluorescenz auf (B. & Co.). — Natriumsalz. Orangerote Nadeln (B. & Co.). — Kaliumsalz. Rote Prismen. Schwer löslich (B. & Co.).

1.4-Dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(5), Chinizarin-sulfonsäure-(5) $C_{14}H_8O_7S$, s. nebenstehende Formel (*S. 357*). Verwendung für Farblacke: BAYER & Co., D. R. P. 285614; *C.* **1915** II, 296; *Frdl.* **12**, 516.

1.4-Bis-äthylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{18}H_{16}O_5S_3 = (C_2H_5 \cdot S)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 8-Chlor-5-nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) durch Erhitzen mit Äthylmercaptan und Natronlauge auf 95° (BAYER & Co., D. R. P. 224589; *C.* **1910** II, 611; *Frdl.* **10**, 597). — Natriumsalz. Rote Nadeln. Löslich in Wasser mit roter, in konz. Schwefelsäure mit schmutzig violetter Farbe. Färbt Wolle in saurem Bad blaustichig rot.

1.4-Di-p-tolylmercapto-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{28}H_{20}O_5S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.8-Dichlor-anthrachinon-sulfonsäure-(2) durch Erhitzen mit Thio-p-kresol und Natronlauge auf 80—90° (BASF, D. R. P. 250273; *C.* **1912** II, 779; *Frdl.* **11**, 599). — Natriumsalz. Gelbrotes Pulver. Löslich in Wasser mit oranger, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. Färbt Wolle aus saurem Bade orangerot.

3. *Sulfonsäure des 2.6-Dioxy-anthrachinons* $C_{14}H_8O_4 = HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$.

2.6-Dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7), Anthraflavinsäure-disulfonsäure-(3.7) $C_{14}H_8O_{10}S_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 360*). *B.* Zur Bildung beim Sulfurieren von Anthraflavinsäure mit rauchender Schwefelsäure vgl. WEDEKIND & Co., D. R. P. 244372; *C.* **1912** I, 962; *Frdl.* **10**, 614.

x.x-Dinitro-2.6-dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7), x.x-Dinitro-anthraflavinsäure-disulfonsäure-(3.7) $C_{14}H_6O_{14}N_2S_2 = (HO)_2C_{14}H_2O_2(NO_2)_2(SO_3H)_2$ (*S. 360*). Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen: WEDEKIND & Co., D. R. P. 235776, 244372, 245014, 247245; *C.* **1911** II, 244; **1912** I, 962, 1164; II, 168; *Frdl.* **10**, 612, 614, 616, 618.

4. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_5$.

1. ***Sulfonsäuren des 1.2.4-Trioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_3$.

1.2.4-Trioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3), Purpurin-sulfonsäure-(3), Purpurin-β-sulfonsäure $C_{14}H_8O_8S$, s. nebenstehende Formel *(S. 362)*. *B.* Aus Purpurin durch Erhitzen mit Natriumsulfit-Lösung und Braunstein im Autoklaven auf 110° (BAYER & Co., D. R. P. 288474; *C.* **1915** II, 1270; *Frdl.* **12**, 437). — Umsetzung mit Chromsalzen: BASF, D. R. P. 280505; *C.* **1915** I, 30; *Frdl.* **11**, 1199. — Verwendung zur Herstellung von Tonerde-Farblacken: B. & Co., D. R. P. 281422; *C.* **1915** I, 234; *Frdl.* **12**, 514.

OH; CO; ·OH; ·SO_3H; CO; OH

1.2.4-Trioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6 oder 7), Purpurin-sulfonsäure-(6 oder 7) $C_{14}H_8O_8S = (HO)_3C_6H(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ *(S. 362)*. Verwendung zur Herstellung von Tonerde-Farblacken: BAYER & Co., D. R. P. 286487; *C.* **1915** II, 570; *Frdl.* **12**, 515.

1.2.4-Trioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(8), Purpurin-sulfonsäure-(8), Purpurin-α-sulfonsäure $C_{14}H_8O_8S = (HO)_3C_6H(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ *(S. 362)*. Verwendung zur Herstellung von Tonerde-Farblacken: BAYER & Co., D. R. P. 286487; *C.* **1915** II, 570; *Frdl.* **12**, 515.

2. ***Sulfonsäure des 1.2.6-Trioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2$.

1.2.6-Trioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3?), Flavopurpurin-sulfonsäure-(3?) $C_{14}H_8O_8S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1155. — *B.* Aus Flavopurpurin durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (10—20% SO_3-Gehalt) auf 120° bis 150° (Höchster Farbw., D. R. P. 86151; *Frdl.* **4**, 280). — Löslich in Wasser mit gelber Farbe (H. F.). — Das Natriumsalz (Alizarinrot SSS) liefert bei der Reduktion mit Zinn und Eisessig + rauchender Salzsäure in der Siedehitze 1.2.6 (oder 2.5.6)-Trioxy-anthron-(9)-sulfonsäure (3 oder 7?) (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* **43**, 1011). Überführung in einen Küpenfarbstoff durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Natriumthiosulfat auf 330—350°: WEDEKIND & Co., D. R. P. 299514; *C.* **1917** II, 512; *Frdl.* **13**, 439. Überführung in einen Wollfarbstoff durch Behandeln mit Salpeterschwefelsäure: H. F.

OH; CO; ·OH; HO·; CO; ·SO_3H(?)

3. ***Sulfonsäure des 1.2.7-Trioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2$.

1.2.7-Trioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3?), Anthrapurpurin-sulfonsäure-(3?) $C_{14}H_8O_8S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1155. — *B.* Aus Anthrapurpurin durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (10—20% SO_3-Gehalt) auf 120—150° (Höchster Farbw., D. R. P. 86151; *Frdl.* **4**, 280). — Das Natriumsalz (Alizarinrot SS) liefert bei der Reduktion mit Zinn und Eisessig + rauchender Salzsäure in der Siedehitze 1.2.7 (oder 3.5.6)-Trioxy-anthron-(9)-sulfonsäure-(3 oder 7?) (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* **43**, 1011). Überführung in einen Küpenfarbstoff durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Natriumthiosulfat auf 330—350°: WEDEKIND, D. R. P. 299514; *C.* **1917** II, 512; *Frdl.* **13**, 439. Überführung in einen Wollfarbstoff durch Behandeln mit Salpeterschwefelsäure: H. F.

OH; HO·; CO; ·OH; CO; ·SO_3H(?)

5. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.

Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_6$.

1. ***Sulfonsäure des 1.3.5.7-Tetraoxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$.

1.3.5.7-Tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6), Anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) $C_{14}H_8O_{12}S_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 364)*. *B.* Aus Anthrachryson durch

OH; HO·; CO; ·SO_3H; HO_3S·; CO; ·OH; OH

Erhitzen erst mit 4 Tln. rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) auf 115—120°, dann mit 1 Tl. auf 120° (HELLER, *B.* **46**, 2708). — Zur Einw. von Chlor vgl. H., *B.* **46**, 2710. Liefert mit der gleichen Menge Brom in heißer Essigsäure 2.4.6.8-Tetrabrom-anthrachryson (HE.). Über die Bildung von 2.6-Dibrom-anthrachryson aus Anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 78642; *Frdl.* **4**, 331; H., *B.* **46**, 2709.

4.8-Dinitro-1.3.5.7-tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6), 4.8-Dinitro-anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) $C_{14}H_6O_{16}N_2S_2 = HO_3S \cdot C_6(NO_2)(OH)_2(CO)_2C_6(NO_2)(OH)_2 \cdot SO_3H$ *(S. 365)*. Liefert beim Erhitzen mit Anilin in Sodalösung auf dem Wasserbad 8-Nitro-4-anilino-anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) (HELLER, *B.* **46**, 2710).

2. ***Sulfonsäure des 1.4.5.8-Tetraoxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$.

1.4.5.8-Tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) $C_{14}H_8O_{12}S_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 365)*. Verwendung als Beizenfarbstoff: BAYER & Co., D. R. P. 290975; *C.* **1916** I, 685; *Frdl.* **12**, 922.

HO OH
CO · SO_3H
HO_3S · CO
HO OH

6. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 8 Sauerstoffatomen.

Sulfonsäure des 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinons $C_{14}H_8O_8 = (HO)_3C_6H(CO)_2C_6H(OH)_3$.

1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7) $C_{14}H_8O_{14}S_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 366)*. Umsetzung mit Chromsalzen: BASF, D. R. P. 280505, 282647; *C.* **1915** I, 30, 717; *Frdl.* **11**, 1199, 1202. Verwendung zur Herstellung chromhaltiger Farblacke: BASF, D. R. P. 283717; *C.* **1915** I, 1034; *Frdl.* **12**, 513.

HO OH
HO_3S · CO · OH
HO · CO · SO_3H
HO OH

G. Sulfonsäuren der Carbonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren.

a) Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

Sulfonsäure der 1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(3) $C_9H_{14}O_2 = (CH_3)_3C_5H_4 \cdot CO_2H$.

1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(2), Sulfocamphylsäure $C_9H_{14}O_5S = \begin{matrix} H_2C \text{——————} CH \\ (CH_3)_2C \cdot C(CH_3)(SO_3H) \end{matrix} \!\!> C \cdot CO_2H$ *(S. 368)*. Bei der Destillation des Ammoniumsalzes mit Ammoniumchlorid im CO_2-Strom entstehen Diisopropenyl (nicht rein erhalten) und eine Verbindung $C_9H_{14}O$ (?) (s. u.); destilliert man den Rückstand mit Wasserdampf, so erhält man Oxyhexahydroxylylsäure B (F: 113°) (?) (Ergw. Bd. X, S. 8) und eine bei 126—127° schmelzende Säure (KONDAKOW, SCHINDELMEISER, Ж. **43**, 995; *C.* **1911** II, 1916).

Verbindung $C_9H_{14}O$ (?). *B.* Bei der Destillation des Ammoniumsalzes der Sulfocamphylsäure mit Ammoniumchlorid im CO_2-Strom, neben anderen Produkten (KONDAKOW, SCHINDELMEISER, Ж. **43**, 995; *C.* **1911** II, 1916). — Kp_8: 74—77°. D^{18}: 0,9376. n_D^{18}: 1,4690. — Liefert bei der Einw. von Hydroxylamin geringe Mengen bei 116—118° schmelzender Krystalle. Bei der Einw. von Brom in Petroläther unter Eiskühlung entsteht eine Verbindung $C_9H_{11}OBr_3$ (Krystalle; F: ca. 79°).

b) Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Sulfonsäuren der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2H$.

Benzoesäure-o-sulfonsäure und ihre Derivate.

Benzoesäure-sulfonsäure-(2), Benzoesäure-o-sulfonsäure, o-Sulfo-benzoesäure $C_7H_6O_5S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 369). B.* Entsteht zu ca. 1%, neben 84% m-Sulfo-benzoesäure und 15% p-Sulfo-benzoesäure, beim Erhitzen von Benzoesäure mit 94—100%iger Schwefelsäure oder mit rauchender Schwefelsäure (SO_3-Gehalt 20%); Katalysatoren (Jod, Quecksilbersulfat) beeinflussen dieses Ergebnis nicht merklich (AUGER, VARY, *C. r.* **173**, 239; *Bl.* [4] **29**, 990; vgl. dagegen MAARSE, *R.* **33**, 221, 231; RÂY, DEY, *Soc.* **117**, 1406). Das saure Ammoniumsalz entsteht aus Thiosaccharin (Syst. No. 4277) durch Kochen mit verd. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure (MANNESSIER, *G.* **45** I, 547). — Zur *Darst.* des sauren Ammoniumsalzes aus Saccharin durch Kochen mit Salzsäure vgl. WHITE, ACREE, *Am. Soc.* **41**, 1197; Organic Syntheses Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 13. — Elektische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 35°: SMITH, JONES, *Am.* **50**, 32. Absorptionsspektrum in Alkohol: SCHEIBER, KNOTHE, *B.* **45**, 2258. — Gibt mit je 2 Tln. rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure in der Wärme das Anhydrid der 5-Nitro-2-sulfo-benzoesäure (Syst. No. 2742) (STUBBS, *Am.* **50**, 193). — $NH_4C_7H_5O_5S$. F: 271° (MAN.). — $BaC_7H_4O_5S + 2H_2O$. Zersetzt sich beim Erhitzen oder beim Kochen der wäßr. Lösung (BERTOLO, *G.* **41** I, 705).

Benzoesäure-o-sulfonsäure-endoanhydrid, o-Sulfo-benzoesäure-endoanhydrid $C_7H_4O_4S$ (s. nebenstehende Formel) s. Syst. No. 2742. $C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}\right>O$

Benzoesäurephenylester-o-sulfonsäure, o-Sulfo-benzoesäurephenylester $C_{13}H_{10}O_5S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-o-sulfonsäure-endoanhydrid durch Einw. von 1 Mol Kaliumphenolat in Wasser in der Kälte (HEITMAN, *Am. Soc.* **34**, 1595). — $KC_{13}H_9O_5S$. Nadeln (aus Wasser). F: 277—280°. Löslich in 10 Tln. kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Eisessig, weniger löslich in Alkohol, sonst unlöslich. — $Ba(C_{13}H_9O_5S)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Alkohol und Wasser.

Benzoesäurethymylester-o-sulfonsäure, o-Sulfo-benzoesäurethymylester $C_{17}H_{18}O_5S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzoesäure-o-sulfonsäure-endoanhydrid durch Einw. von Thymol und Natronlauge in der Kälte (HEITMAN, *Am. Soc.* **34**, 1597). — $NaC_{17}H_{17}O_5S$. Amorphes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig.

Benzoesäure-[2-methoxy-phenylester]-o-sulfonsäure, o-Sulfo-benzoesäure-[2-methoxy-phenylester] $C_{14}H_{12}O_6S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoesäure-o-sulfonsäure-endoanhydrid durch Einw. von Guajacol und Barytwasser in der Kälte (HEITMAN, *Am. Soc.* **34**, 1596). — $Ba(C_{14}H_{11}O_6S)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Eisessig, unlöslich in Äther, Chloroform, Aceton und Petroläther.

Benzoesäure-[2-carbäthoxy-phenylester]-o-sulfonsäure, o-Sulfo-benzoesäure-[2-carbäthoxy-phenylester] $C_{16}H_{14}O_7S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-o-sulfonsäure-endoanhydrid durch Einw. von Salicylsäureäthylester und Kalilauge in der Kälte (HEITMAN, *Am. Soc.* **34**, 1596). — $KC_{16}H_{13}O_7S$. Prismen (aus Wasser). F: 246°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und Eisessig, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform und Petroläther.

Benzoesäure-o-sulfonsäure-dichlorid vom Schmelzpunkt 79°, o-Sulfo-benzoesäure-dichlorid vom Schmelzpunkt 79°, stabiles o-Sulfo-benzoesäure-dichlorid $C_7H_4O_3Cl_2S$ *(S. 373).* Zur *Darst.* vgl. MAARSE, *R.* **33**, 210. — Bildet mit dem o-Sulfo-benzoesäure-dichlorid vom Schmelzpunkt 40° ein Eutektikum bei 21,5° und ca. 63% des bei 40° schmelzenden Chlorids (M.). Absorptionsspektrum in äther. Lösung: SCHEIBER, KNOTHE, *B.* **45**, 2258.

Benzoesäure-o-sulfonsäure-dichlorid vom Schmelzpunkt 40°, o-Sulfo-benzoesäure-dichlorid vom Schmelzpunkt 40°, labiles o-Sulfo-benzoesäure-dichlorid $C_7H_4O_3Cl_2S$ *(S. 375).* Zur *Darst.* vgl. MAARSE, *R.* **33**, 211. — Bildet mit o-Sulfo-benzoesäure-dichlorid vom Schmelzpunkt 79° ein Eutektikum bei 21,5° und ca. 37% des bei 79° schmelzenden Chlorids (M.). Absorptionsspektrum in äther. Lösung: SCHEIBER, KNOTHE, *B.* **45**, 2258.

Benzonitril-o-sulfochlorid, o-Cyan-benzolsulfochlorid $C_7H_4O_2NClS = ClO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CN$ *(S. 376)*. Liefert mit wasserfreiem Hydrazin in Benzol in der Kälte eine Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4547) (SCHRADER, *J. pr.* [2] **96**, 183).

[Strukturformel: Benzolring mit $SO_2 \cdot NH$ und $C{=}N$, an C: $NH \cdot NH_2$]

Benzoesäure-o-sulfamid, o-Sulfamid-benzoesäure $C_7H_7O_4NS = H_2N \cdot O_2S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 376)*. *B.* Die Kaliumverbindung $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot SO(OK){:}NH$ (?) entsteht, wenn man Saccharin mit verd. Salzsäure erwärmt und wiederholt kleine Mengen Kaliumchlorat hinzusetzt, bis alles Saccharin in Lösung gegangen ist (BERTOLO, *G.* **41** I, 700). — *Darst.* Man erhitzt das aus o-Toluolsulfamid durch Einw. von alkal. Permanganat-Lösung bei 50—70° erhaltene Gemisch unter Druck auf 160° (FAHLBERG, LIST & Co., D. R. P. 220171; *C.* **1910** I, 1199; *Frdl.* **9**, 1100). — Kaliumverbindung $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot SO(OK){:}NH$ (?). Rhombische Tafeln. F: 285—286° (B.). Löslich in Wasser, unlöslich in wasserfreien organischen Lösungsmitteln (B.). Löst sich in Alkalicarbonat-Lösungen unter Aufbrausen (B.). Bleibt bei wiederholter Krystallisation aus verd. Mineralsäuren unverändert (B.). Gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bei ca. 360° Salicylsäure (B.). Beim Kochen mit ca. 50%iger Kalilauge entsteht das Kaliumsalz der Benzoesäure-o-sulfonsäure (B.). — Bariumverbindung $C_6H_4 {<}^{CO \text{———} O}_{SO(:NH) \cdot O}{>} Ba$ (?). Nadeln mit 1,5 H_2O (B.). — $NaHgC_7H_6O_5NS = NaO_2C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot HgOH$. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (KERB, D. R. P. 242571, 247625; *C.* **1912** I, 384 II, 166; *Frdl.* **10**, 1273, 1275). — Verbindung mit Hydroxymercurisalicylsäureanhydrid (Syst. No. 2354): K. — $UO_2(C_7H_6O_4NS)_2 + 3H_2O$. Metallischsüß schmeckende, grünlichgelbe Krystalle. Verkohlt oberhalb 300°. Leicht löslich in Wasser und heißem Glycerin, löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Chloroform, Benzol und Äther (MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **103**, 65).

Benzoesäureäthylester-o-sulfamid, o-Sulfamid-benzoesäureäthylester $C_9H_{11}O_4NS = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 378)*. Liefert mit Hydrazin in siedendem Alkohol o-Sulfamid-benzoesäurehydrazid, mit Hydrazin im Rohr bei 125° 4-Amino-3.5-bis-[2-sulfamid-phenyl]-1.2.4-triazol und eine Verbindung $C_6H_4 {<}^{SO_2}_{C}{\geqq} N$ (Syst. No. 4277); beim Erhitzen
$NH \cdot NH_2$
mit Hydrazin im Rohr auf 160—170° findet Zersetzung statt (SCHRADER, *J. pr.* [2] **95**, 317, 320, 324).

Benzoesäurehydrazid-o-sulfamid, o-Sulfamid-benzoesäurehydrazid $C_7H_9O_3N_3S = H_2N \cdot O_2S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus o-Sulfamid-benzoesäureäthylester und Hydrazin in siedendem Alkohol (SCHRADER, *J. pr.* [2] **95**, 317). Aus Saccharin beim Kochen mit Hydrazinhydrat (SCH.). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 182°. Leicht löslich in heißem Wasser. Löslich in Mineralsäuren und in Natronlauge. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. — $C_7H_9O_3N_3S + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Benzoesäure-benzalhydrazid-o-sulfamid, o-Sulfamid-benzoesäure-benzalhydrazid $C_{14}H_{13}O_3N_3S = H_2N \cdot O_2S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Wasser). F: 174° (SCHRADER, *J. pr.* [2] **95**, 319). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

Benzoesäure-[3-nitro-benzalhydrazid]-o-sulfamid, o-Sulfamid-benzoesäure-[3-nitro-benzalhydrazid] $C_{14}H_{12}O_5N_4S = H_2N \cdot O_2S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 215° (SCHRADER, *J. pr.* [2] **95**, 319). 1 g löst sich in 500 cm^3 Alkohol; unlöslich in Äther.

Benzoesäure-anisalhydrazid-o-sulfamid, o-Sulfamid-benzoesäure-anisalhydrazid $C_{15}H_{15}O_4N_3S = H_2N \cdot O_2S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 184° (SCHRADER, *J. pr.* [2] **95**, 319). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther.

Benzoesäureazid-o-sulfamid, o-Sulfamid-benzoesäureazid $C_7H_6O_3N_4S = H_2N \cdot O_2S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus o-Sulfamid-benzoesäurehydrazid und Natriumnitrit in verd. Salzsäure (SCHRADER, *J. pr.* [2] **95**, 320). — Zersetzliche Nadeln (aus Aceton + Ligroin). Verpufft bei 84°. Löslich in Aceton, sehr wenig löslich in Äther. — Liefert beim Kochen mit Tetrachlorkohlenstoff oder Alkohol eine Verbindung $C_6H_4 {<}^{SO_2 \cdot NH}_{NH \cdot CO}$ (Syst. No. 4547) und wenig Saccharin (SCH., *J. pr.* [2] **95**, 393). Beim Erhitzen mit Anilin entsteht o-Sulfamid-benzoesäureanilid (SCH., *J. pr.* [2] **95**, 320).

Benzonitril-o-sulfazid, o-Cyan-benzolsulfazid $C_7H_4O_2N_4S = N_3 \cdot O_2S \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus o-Cyan-benzolsulfochlorid beim Schütteln mit Natriumazid-Lösung in Äther (SCHRADER, *J. pr.* [2] **96**, 185). — Krystalle (aus Petroläther). F: 40°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Verbrennt, ohne zu verpuffen.

5-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2), 5-Nitro-2-sulfo-benzoesäure $C_7H_5O_7NS = HO_3S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 384)*. *B.* Aus 5-Nitro-2-sulfo-benzoesäure-endoanhydrid oder 5-Nitro-2-sulfo-benzoesäure-dichlorid durch Kochen mit Wasser (STUBBS, *Am.* **50**, 195, 197). — Greift in konzentrierter wäßriger Lösung organische Stoffe stark an. — $K_2C_7H_3O_7NS$. — $CuC_7H_3O_7NS + 2H_2O$. Grünliche faserige Krystalle (aus Wasser). Das wasserfreie Salz ist braun und schwer löslich in Wasser. — $CaC_7H_3O_7NS$ + aq. Nadeln (aus Wasser). — $PbC_7H_3O_7NS + 2H_2O$. Nädelchen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser.

5-Nitro-benzoesäureäthylester-sulfonsäure-(2), 5-Nitro-2-sulfo-benzoesäureäthylester $C_9H_9O_7NS = HO_3S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Nitro-benzoesäureäthylester-sulfonsäure-(2)-chlorid durch Einw. von heißem Wasser (STUBBS, *Am.* **50**, 203). — $Ba(C_9H_8O_7NS)_2 + 3H_2O$. Nadeln.

5-Nitro-benzoesäureäthylester-sulfochlorid-(2) $C_9H_8O_6NClS = ClO_2S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2)-dichlorid durch Einw. von kaltem absol. Alkohol (STUBBS, *Am.* **50**, 203). — Öl. — Liefert bei der Einw. von heißem Wasser 5-Nitro-benzoesäureäthylester-sulfonsäure-(2).

5-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2)-dichlorid, 5-Nitro-2-sulfo-benzoesäure-dichlorid $C_7H_3O_5NCl_2S = ClO_2S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$ oder $O_2N \cdot C_6H_3 <^{\cdot CCl_2}_{\cdot SO_2}> O$. *B.* Aus dem Monokaliumsalz der 5-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2) durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 120° (STUBBS, *Am.* **50**, 196). — Öl, das bei —10° noch nicht erstarrt. Löslich in Äther, unlöslich in Benzol und Petroläther. — Gibt bei Einw. von siedendem Wasser 5-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(2), bei Einw. von kaltem Alkohol 5-Nitro-benzoesäureäthylester-sulfochlorid-(2). Liefert bei der Einw. von Ammoniak in Äther das Ammoniumsalz des [5-Nitro-benzoesäure]-sulfinids (Syst. No. 4277).

Benzoesäure-m-sulfonsäure und ihre Derivate.

Benzoesäure-sulfonsäure-(3), Benzoesäure-m-sulfonsäure, m-Sulfo-benzoesäure $C_7H_6O_5S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 384)*. *B.* Zur Bildung aus Benzoesäure durch Sulfurieren in Gegenwart und Abwesenheit von Katalysatoren vgl. den Artikel Benzoesäure-o-sulfonsäure. — Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 35°: SMITH, JONES, *Am.* **50**, 32. — Umsetzung mit Quecksilberoxyd: Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 290210; *C.* **1916** I, 397; *Frdl.* **12**, 854. Verhalten des sauren Kaliumsalzes beim Erhitzen mit Ammoniumrhodanid: NAKASEKO, *Am.* **47**, 449. — $NH_4C_7H_5O_5NS$. Blättchen (NAKASEKO, *Am.* **47**, 440). — $Ba(C_7H_5O_5S)_2 + 3H_2O$. Unlöslich in Alkohol (N.). — $Nd_2(C_7H_4O_5S)_3 + 9H_2O$. Fast farblose Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aceton (JAMES, HOBEN, ROBINSON, *Am. Soc.* **34**, 281).

Ein saures, 1 Mol Wasser enthaltendes Ammoniumsalz, das von NAKASEKO (*Am.* **47**, 439) als Salz der m-Sulfo-benzoesäure aufgefaßt wird, entsteht bei 3-stdg. Erhitzen von Benzoesäure-m-sulfamid auf ca. 220° bis zum Schmelzen; es bildet Tafeln (aus Wasser), ist sehr leicht löslich in Wasser, löslich in siedendem 95%igem Alkohol und verwittert an der Luft. Über ein Salz $Ba(C_7H_5O_5S)_2 + 4H_2O$ vgl. N., *Am.* **47**, 446.

Benzoesäure-m-sulfonsäure-dichlorid, m-Sulfo-benzoesäure-dichlorid $C_7H_4O_3Cl_2S = ClO_2S \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ *(S. 386)*. *B.* Aus dem wasserfreien Kaliumsalz der m-Sulfo-benzoesäure durch Erhitzen mit 2 Tln. Phosphorpentachlorid auf 100° (MAARSE, *R.* **33**, 209). — F: 20,4°. Thermische Analyse der Gemische mit p-Sulfo-benzoesäure-dichlorid s. bei diesem (S. 99).

Benzoesäure-m-sulfamid, m-Sulfamid-benzoesäure $C_7H_7O_4NS = H_2N \cdot O_2S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 386)*. Erhitzt man die bei 237—238° schmelzende Säure 1 Stde. auf 215° und dann allmählich auf 220°, so schmilzt sie und geht bei schnellem Abkühlen in eine bei 233—235° schmelzende, in Wasser und Alkohol lösliche und in eine amorphe, in Wasser und Alkohol unlösliche Modifikation über (NAKASEKO, *Am.* **47**, 448). — Benzoesäure-m-sulfamid liefert bei 3-stdg. Erhitzen auf ca. 220° und nachfolgendem Behandeln mit Wasser Benzoesäure-m-sulfonsäure, ein saures, 1 Mol Wasser enthaltendes Ammoniumsalz der Benzoesäure-m-sulfonsäure (?, s. o.), eine Verbindung $C_7H_8O_3N_2S$ (s. u.) und andere Produkte (NAKASEKO, *Am.* **47**, 437). — $UO_2(C_7H_6O_4NS)_2 + 2H_2O$ (MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **103**, 66). Gelbgrüne Krystalle

(aus Wasser). Leicht löslich in heißem Glycerin, schwer in heißem Wasser, unlöslich in Chloroform, Benzol, Methanol, Alkohol und Äther.

Verbindung $C_7H_8O_3N_2S$. *B.* Aus m-Sulfamid-benzoesäure durch 3-stdg. Erhitzen auf ca. 220°, neben anderen Produkten (NAKASEKO, *Am.* **47**, 441). — Prismen (aus Wasser). Ist bei 253° noch nicht geschmolzen. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Spaltet beim Kochen mit verd. Natronlauge den Stickstoff quantitativ als Ammoniak ab.

Benzoesäure-m-sulfonsäure-diamid, m-Sulfo-benzoesäure-diamid $C_7H_8O_3N_2S = H_2N\cdot O_2S\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 387).* F: 176° (MAARSE, *R.* **33**, 213). Bei Zimmertemperatur lösen 100 cm³ Wasser 0,14 g, 100 cm³ 95%iger Alkohol 0,83 g, 100 cm³ Aceton 2,4 g, 100 cm³ Eisessig 2,5 g; fast unlöslich in Chloroform, Ligroin und Benzol.

Eine mit m-Sulfo-benzoesäure-diamid isomere Verbindung $C_7H_8O_3N_2S$ s. oben.

N.N-Bis-[3-carboxy-benzolsulfonyl]-hydroxylamin $C_{14}H_{11}O_9NS_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N(OH)\cdot O_2S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzoesäure-sulfinsäure-(3) durch Einw. von Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure (DAVIS, SMILES, *Soc.* **97**, 1295). — Prismen (aus salpetrigsäurehaltiger wäßriger Lösung). Löslich in heißem Wasser unter geringer Zersetzung. — Spaltet beim Erwärmen Stickoxyde ab. Wird durch kalte Alkalilauge gespalten.

4-Brom-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 4-Brom-3-sulfo-benzoesäure $C_7H_5O_5BrS = HO_3S\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$ *(S. 388).* *B.* Aus p-Brom-benzoesäure durch Erhitzen mit Pyroschwefelsäure auf 130° (VAN DORSSEN, *R.* **29**, 373). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 180° 4-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(3) und 2-Amino-benzol-sulfonsäure-(1). — $Ba(C_7H_4O_5BrS)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

6-Brom-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 6-Brom-3-sulfo-benzoesäure $C_7H_5O_5BrS = HO_3S\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$ *(S. 388).* *B.* Aus 2-Brom-benzoesäure durch Erhitzen mit einem Gemisch gleicher Volumina konz. Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure auf dem Wasserbad (VAN DORSSEN, *R.* **29**, 383). — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 180° Anthranilsäure und Sulfanilsäure. — $Ba(C_7H_4O_5BrS)_2 + 2H_2O$. Nadeln.

5-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 5-Nitro-3-sulfo-benzoesäure $C_7H_5O_7NS = HO_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$ *(S. 389).* *B.* Aus dem Bariumsalz der 5-Nitro-toluol-sulfonsäure-(3) durch Oxydation mit Bariumpermanganat in schwefelsaurer Lösung (VAN DORSSEN, *R.* **29**, 382). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und rauchender Salzsäure 5-Amino-3-sulfo-benzoesäure (VAN D., *R.* **29**, 376). Erhitzt man mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 180—200° und kocht das Reaktionsprodukt mit Kalilauge, so erhält man 3.5-Dichlor-benzoesäure (VAN D., *R.* **29**, 375).

Benzoesäure-p-sulfonsäure und ihre Derivate.

Benzoesäure-sulfonsäure-(4), Benzoesäure-p-sulfonsäure, p-Sulfo-benzoesäure $C_7H_6O_5S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 389).* *B.* Zur Bildung aus Benzoesäure durch Sulfurieren in Gegenwart und Abwesenheit von Katalysatoren vgl. den Artikel Benzoesäure-o-sulfonsäure. p-Sulfo-benzoesäure entsteht durch Oxydation von p-Toluolsulfonsäure mit siedender Kaliumpermanganat-Lösung (MAARSE, *R.* **33**, 209). — Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: WEGSCHEIDER, *M.* **37**, 244. — Beim Erhitzen des sauren Kaliumsalzes mit Ammoniumrhodanid erst bis zum Schmelzen, dann auf 200° entsteht eine Verbindung $C_7H_7O_4NS$ (s. u.) (CHAMBERLAIN, *Am.* **47**, 331).

Verbindung $C_7H_7O_4NS$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht, wenn man das saure Kaliumsalz der p-Sulfo-benzoesäure mit Ammoniumrhodanid erst bis zum Schmelzen, dann auf 200° erhitzt (CHAMBERLAIN, *Am.* **47**, 331). — Das Kaliumsalz spaltet beim Erhitzen mit Natronlauge oder Barytwasser Ammoniak ab. — $NaC_7H_6O_4NS$. Undeutliche Krystalle (aus Wasser). — $KC_7H_6O_4NS$. Krystalle (aus Wasser). — $AgC_7H_6O_4NS + H_2O$. Blättchen oder Tafeln.

Benzonitril-p-sulfonsäure, p-Cyan-benzolsulfonsäure $C_7H_5O_3NS = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CN$ *(S. 390).* *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure durch Einw. von Kaliumkupfercyanür in der Kälte und nachfolgendes Kochen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (MUMMERY, *C.* **1914 II**, 1188).

Benzoesäure-p-sulfonsäuremethylester $C_8H_8O_5S = CH_3\cdot O_3S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 390).* 1 Mol löst sich in 1123 l Wasser bei Zimmertemperatur (WEGSCHEIDER, *M.* **37**, 247). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: W.

Benzoesäure-p-sulfonsäure-dichlorid, p-Sulfo-benzoesäure-dichlorid $C_7H_4O_3Cl_2S = ClO_2S\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Aus dem wasserfreien Kaliumsalz der p-Sulfo-benzoesäure durch Erhitzen mit 2 Tln. Phosphorpentachlorid auf 100° in Gegenwart von Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid (MAARSE, *R.* **33**, 209). — F: 56,7°. Thermische Analyse

der Gemische mit m-Sulfo-benzoesäure-dichlorid (Eutektikum bei 8,5° und ca. 25% p-Chlorid): M., *R.* **33**, 214.

Benzonitril-p-sulfochlorid, p-Cyan-benzolsulfochlorid $C_7H_4O_2NClS = ClO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CN$ *(S. 390)*. Rhombisch bipyramidal (MUMMERY, *C.* **1914 II**, 1188; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 315).

Benzoesäure-p-sulfamid, p-Sulfamid-benzoesäure $C_7H_7O_4NS = H_2N \cdot O_2S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 390)*. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen der freien Säure und des Natriumsalzes zwischen 0° und 65°: WIGHTMAN, JONES, *Am.* **46**, 68, 95; **48**, 324, 345; STODDARD, *Am.* **47**, 16. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,96 \times 10^{-4}$ (W., J.). — Die beim Erhitzen von p-Sulfamid-benzoesäure auf 220° neben anderen Verbindungen entstehende Isosulfamidbenzoesäure (REMSEN, MUCKENFUSS, *Am.* **18**, 362) besitzt nach STODDARD (*Am.* **47**, 14) und CHAMBERLAIN (*Am.* **47**, 318) die Zusammensetzung $C_7H_5O_3NS$. — $UO_2(C_7H_6O_4NS)_2 + H_2O$. Metallisch und süß schmeckende gelbgrüne Krystalle. Löslich in heißem Wasser und heißem Glycerin, unlöslich in Chloroform, Benzol, Äther, Methanol, Alkohol, Ligroin und Aceton (MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **103**, 66).

Verbindung $C_7H_5O_3NS$. Diese Zusammensetzung kommt der im *Hptw. (S. 391)* als Isosulfamidbenzoesäure $C_7H_7O_4NS$ aufgeführten Verbindung von REMSEN, MUCKENFUSS (*Am.* **18**, 362) zu (STODDARD, *Am.* **47**, 14; CHAMBERLAIN, *Am.* **47**, 318; vgl. ROUILLER, *Am.* **47**, 479). — *B.* Man erhält das Ammoniumsalz, wenn man p-Sulfamid-benzoesäure 8 Stdn. auf 220° erhitzt (ST., *Am.* **47**, 10; CHAMBERLAIN, *Am.* **47**, 318). — Citronengelbe, zerfließliche Flocken (aus verd. Alkohol). Die wäßr. Lösung ist farblos (ST., *Am.* **47**, 11). Elektrische Leitfähigkeit der Verbindung $C_7H_5O_3NS$ und ihrer Natriumverbindung in Wasser bei 25°: ST., *Am.* **47**, 16. — Spaltet beim Erhitzen auf 107° in trockner Luft 1 Mol Wasser ab (ST.). — $NaC_7H_4O_3NS + H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol) (ST.). — $Cu(C_7H_4O_3NS)_2$ (bei 150°) (CH.). — $Ba(C_7H_4O_3NS)_2 + aq$. Krystalle (aus Wasser) (ST.; CH.). — $Pb(C_7H_4O_3NS)_2 + 3H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (CH.).

Verbindung $C_7H_8O_3N_2S$ *(S. 391)*. Tafeln (aus Wasser), Tafeln oder Nadeln (aus Natronlauge + Salzsäure). Unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin (STODDARD, *Am.* **47**, 3). — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf ca. 200° 4-Chlor-benzonitril (ST.). Liefert beim Kochen mit Magnesiumhydroxyd oder Kaliumcarbonat in wäßr. Lösung die entsprechenden Salze der Verbindung $C_7H_7O_4NS$ (s. u.) und Ammoniak (ST.; CHAMBERLAIN, *Am.* **47**, 326, 328). Bei der Einw. von kaltem Barytwasser entsteht das Bariumsalz der p-Sulfo-benzoesäure (CH., *Am.* **47**, 329).

Verbindung $C_7H_7O_4NS$. *B.* Das Kaliumsalz bezw. das Magnesiumsalz entsteht aus der Verbindung $C_7H_8O_3N_2S$ (s. o.) durch Kochen mit Kaliumcarbonat oder mit Magnesiumhydroxyd in wäßr. Lösung (CHAMBERLAIN, *Am.* **47**, 326, 328; STODDARD, *Am.* **47**, 6). — Die Salze spalten beim Kochen mit konz. Natronlauge Ammoniak ab und gehen dabei in die Salze der p-Sulfo-benzoesäure über (ST.; CH.). — $KC_7H_6O_4NS$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (ST.; CH.). Zersetzt sich nicht beim Erhitzen auf 308° (ST.). — $Mg(C_7H_6O_4NS)_2 + 4H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (ST.; CH.). — $Ba(C_7H_6O_4NS)_2$. Krystalle (aus Wasser) (CH.).

[4-Carboxy-benzolsulfonyl]-sarkosin $C_{10}H_{11}O_6NS = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Erscheint in geringer Menge im Kaninchenharn nach Verfütterung von p-Toluolsulfonyl-sarkosin (THOMAS, SCHOTTE, *H.* **104**, 147). — Tafeln (aus Wasser). Bleibt bei 255° unverändert.

Benzoesäure-p-sulfonsäure-diamid, p-Sulfo-benzoesäure-diamid $C_7H_8O_3N_2S = H_2N \cdot O_2S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 391)*. F: 236° (MAARSE, *R.* **33**, 213). Bei Zimmertemperatur lösen 100 cm³ Wasser 0,1 g, 100 cm³ Alkohol 0,22 g, 100 cm³ Aceton 0,28 g, 100 cm³ Eisessig 0,22 g (M., *R.* **33**, 219).

Eine unschmelzbare, mit p-Sulfo-benzoesäure-diamid isomere Verbindung $C_7H_8O_3N_2S$ s. oben.

Benzonitril-p-sulfamid, p-Cyan-benzolsulfamid $C_7H_6O_2N_2S = H_2N \cdot O_2S \cdot C_6H_4 \cdot CN$ *(S. 391)*. Rhombisch (MUMMERY, *C.* **1914 II**, 1188; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 326).

2-Nitro-benzoesäure-sulfonsäure-(4)-diamid, 2-Nitro-4-sulfo-benzoesäure-diamid $C_7H_7O_5N_3S = H_2N \cdot O_2S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt das saure Kaliumsalz der 2-Nitro-4-sulfo-benzoesäure mit Phosphorpentachlorid und behandelt das hierbei entstehende ölige Dichlorid mit verdünntem wäßrigem Ammoniak (NOWELL, *Am.* **48**, 242). — Nadeln. F: 226°. — Wird von siedender Natronlauge nicht angegriffen. Bei der Einw. von Natriumnitrit und Schwefelsäure tritt Zersetzung ein.

Disulfonsäure der Benzoesäure.

Benzoesäure - disulfamid - (2.4), 2.4 - Disulfamid - benzoesäure $C_7H_8O_6N_2S_2$ = $(H_2N\cdot O_2S)_2C_6H_3\cdot CO_2H$ *(S. 393).* — $NaHg_2C_7H_7O_6N_2S_2$ = $NaO_2C\cdot C_6H_3(SO_2\cdot NH\cdot HgOH)_2$. Löslich in Wasser (KERB, D. R. P. 242572, 247625; *C.* **1912** I, 385; II, 166; *Frdl.* **10**, 1273, 1275). Verbindung dieses Salzes mit Hydroxymercurisalicylsäureanhydrid (Syst. No. 2354): K.

2. Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_8H_8O_2$.

1. *Sulfonsäure der Phenylessigsäure* $C_8H_8O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Phenylessigsäure-sulfonsäure-(2), 2-Sulfo-phenylessigsäure $C_8H_8O_5S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben 4-Sulfo-phenylessigsäure aus Phenylessigsäure durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 80—95°; Trennung durch fraktionierte Krystallisation der neutralen Natriumsalze aus 90%igem Alkohol oder der sauren Natriumsalze aus konz. Natriumchlorid-Lösung; die Salze der 4-Sulfo-phenylessigsäure sind schwerer löslich (HAUSMANN, D. R. P. 289028; *C.* **1916** I, 194; *Frdl.* **12**, 252). — Liefert bei der Nitrierung 4-Nitro-2-sulfo-phenylessigsäure. — Die sauren und neutralen Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich.

4-Nitro-2-sulfo-phenylessigsäure $C_8H_7O_7NS = HO_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Nitrierung von 2-Sulfo-phenylessigsäure oder (neben 2-Nitro-4-sulfo-phenylessigsäure) durch Sulfurierung und nachfolgende Nitrierung von Phenylessigsäure; Trennung von 2-Nitro-4-sulfo-phenylessigsäure durch fraktionierte Krystallisation der sauren Natriumsalze aus konz. Natriumchlorid-Lösung, in der das Salz der 2-Nitro-4-sulfo-phenylessigsäure weniger löslich ist (HAUSMANN, D. R. P. 289028; *C.* **1916** I, 194; *Frdl.* **12**, 252). — Liefert bei der Reduktion mit Eisenspänen und siedender Essigsäure 4-Amino-2-sulfo-phenylessigsäure. — Saures Natriumsalz. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser.

Phenylessigsäure-sulfonsäure-(4), 4-Sulfo-phenylessigsäure $C_8H_8O_5S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* s. bei 2-Sulfo-phenylessigsäure. — Liefert bei der Nitrierung 2-Nitro-4-sulfo-phenylessigsäure (HAUSMANN, D. R. P. 289028; *C.* **1916** I, 194; *Frdl.* **12**, 251). — Die sauren und neutralen Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich.

2-Nitro-4-sulfo-phenylessigsäure $C_8H_7O_7NS = HO_3S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Sulfo-phenylessigsäure durch Nitrieren (HAUSMANN, D. R. P. 289028; *C.* **1916** I, 194; *Frdl.* **12**, 251). Zur Bildung s. auch bei 4-Nitro-2-sulfo-phenylessigsäure. — Liefert bei der Reduktion mit Eisenspänen und siedender Essigsäure 6-Sulfo-oxindol. — Saures Natriumsalz. Schwach gelbliche Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser.

2. *Sulfonsäure der 2-Methyl-benzoesäure* $C_8H_8O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

2-Methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(4), 4-Sulfo-o-toluylsäure $C_8H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das saure Ammoniumsalz entsteht aus 2-Methyl-benzoesäure-sulfamid-(4) durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° oder, neben 2-Methyl-benzamid-sulfonsäure-(4), durch Erhitzen für sich auf 220° (NOWELL, *Am.* **48**, 227, 235). — $NH_4C_8H_7O_5S$. Prismen (aus Wasser). F: 284—284,5°. — $Ba(C_8H_7O_5S)_2+2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

CO_2H / $\cdot CH_3$ / SO_3H

2-Methyl-benzamid-sulfonsäure-(4), 4-Sulfo-o-toluylsäureamid $C_8H_9O_4NS = HO_3S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung des Kaliumsalzes der 2-Methyl-benzonitril-sulfonsäure-(4) und nachfolgendes Erhitzen des Reaktionsproduktes auf dem Wasserbad (NOWELL, *Am.* **48**, 231). Beim Erhitzen von 2-Methyl-benzoesäure-sulfamid-(4) auf 220° (N., *Am.* **48**, 237). — $NH_4C_8H_8O_4NS$. Prismen. F: 276° bis 278° (N., *Am.* **48**, 232). — $Ba(C_8H_8O_4NS)_2+2H_2O$.

2-Methyl-benzonitril-sulfonsäure-(4), 4-Sulfo-o-toluylsäurenitril $C_8H_7O_3NS = HO_3S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus diazotierter 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) durch Einw. von Kaliumkupfercyanür in der Hitze (NOWELL, *Am.* **48**, 225). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung des Kaliumsalzes und nachfolgenden Erhitzen des Reaktionsproduktes auf dem Wasserbad erhält man 2-Methyl-benzamid-sulfonsäure-(4). — Kaliumsalz. Nadeln.

2-Methyl-benzonitril-sulfochlorid-(4) $C_8H_6O_2NClS = ClO_2S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 2-Methyl-benzonitril-sulfonsäure-(4) durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (NOWELL, *Am.* **48**, 225). — Rautenförmige Krystalle (aus Ligroin). F: 52,5° bis 53°.

2-Methyl-benzoesäure-sulfamid-(4), 4-Sulfamid-o-toluylsäure $C_8H_9O_4NS = H_2N\cdot O_2S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 394)*. *B.* Aus 2-Methyl-benzonitril-sulfamid-(4) durch Einw. von Natronlauge (NOWELL, *Am.* **48**, 226). — F: 211°. — Liefert beim Erhitzen auf 220° das saure Ammoniumsalz der 2-Methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(4) und als Hauptprodukt 2-Methyl-benzamid-sulfonsäure-(4); beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° entsteht nur die erste Verbindung (N., *Am.* **48**, 227, 235, 237; vgl. JACOBSEN, *B.* **14**, 40). — $NH_4C_8H_8O_4NS + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). F: 169—172°. — $KC_8H_8O_4NS + 0{,}5H_2O$. Krystalle.

2-Methyl-benzonitril-sulfamid-(4), 4-Sulfamid-o-toluylsäurenitril $C_8H_8O_2N_2S = H_2N\cdot O_2S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus 2-Methyl-benzonitril-sulfochlorid-(4) durch Einw. von konz. Ammoniak (NOWELL, *Am.* **48**, 225). — Krystalle. F: 159—160°. — Liefert bei der Einw. von Natronlauge 2-Methyl-benzoesäure-sulfamid-(4).

3. *Sulfonsäuren der 3-Methyl-benzoesäure* $C_8H_8O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

3-Methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(4), 4-Sulfo-m-toluylsäure $C_8H_8O_5S$, s. nebenstehende Formel *(S. 395)*. *B.* Das saure Ammoniumsalz entsteht aus 3-Methyl-benzoesäure-sulfamid-(4) durch längeres Schmelzen bei 220° oder durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° (WATERS, *Am.* **47**, 343, 349). — $NH_4C_8H_7O_5S$. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich. — $NaC_8H_7O_5S + 2{,}5H_2O$. Nadeln. — $NaC_8H_7O_5S + 3H_2O$. Tafeln. — $Ba(C_8H_7O_5S)_2 + 5H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Verwittert. — $BaC_8H_6O_5S + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — $BaC_8H_6O_5S + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser).

[Formel: Benzolring mit CO_2H (oben), $\cdot CH_3$ (rechts), SO_3H (unten)]

3-Methyl-benzoesäure-sulfamid-(4), 4-Sulfamid-m-toluylsäure $C_8H_9O_4NS = H_2N\cdot O_2S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 395)*. Zum Schmelzpunkt vgl. WATERS, *Am.* **47**, 334. — Schmilzt bei längerem Erhitzen auf 220° und geht dabei in das saure Ammoniumsalz der 3-Methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(4) und eine Verbindung $C_8H_{10}O_3N_2S$ (s. u.) über.

Verbindung $C_8H_{10}O_3N_2S$. *B.* Aus 3-Methyl-benzoesäure-sulfamid-(4) durch 5 bis 7-stündiges Erhitzen auf 220° (WATERS, *Am.* **47**, 335). — Nadeln (aus verd. Schwefelsäure), Platten (aus der Lösung in Natronlauge durch Salzsäure gefällt). Nicht schmelzbar. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln und in Wasser, löslich in konz. Salzsäure, konz. Salpetersäure, konz. Schwefelsäure, verd. Natronlauge und konz. Ammoniak. — Wird von konz. Schwefelsäure bei 200° nicht angegriffen. Verhalten beim Erhitzen mit Salzsäure: W. Spaltet beim Behandeln mit Natronlauge oder beim Kochen mit Barytwasser 2 Mol Ammoniak ab unter Bildung von 3-Methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(4). Beim Kochen mit Magnesiumhydroxyd und Wasser entsteht ein Magnesiumsalz einer Verbindung $C_8H_9O_4NS$ (s. u.).

Verbindung $C_8H_9O_4NS$. *B.* Das Magnesiumsalz entsteht aus der Verbindung $C_8H_{10}O_3N_2S$ (s. o.) durch Kochen mit Magnesiumhydroxyd und Wasser (WATERS, *Am.* **47**, 339). — $NH_4C_8H_8O_4NS$. Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — $KC_8H_8O_4NS + H_2O$. Krystallpulver. — $Cu(C_8H_8O_4NS)_2 + 3$ (?) H_2O. Hellblaues Pulver. Wird bei ca. 200° braun. — $Mg(C_8H_8O_4NS)_2 + 4H_2O$. Körner. — $Ba(C_8H_8O_4NS)_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — $Zn(C_8H_8O_4NS)_2 + 5{,}5H_2O$. Nadeln. Leicht löslich.

4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6), 4-Nitro-6-sulfo-m-toluylsäure $C_8H_7O_7NS = HO_3S\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 396)*. Schwach gelbliche Nadeln mit $3H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Aceton bei 94° (KARSLAKE, BOND, *Am. Soc.* **38**, 1339). Löslich in Aceton, Eisessig und Essigester, unlöslich in Äther, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. — Das Kaliumsalz gibt beim Kochen mit Phosphorpentachlorid zwei Chloride vom Schmelzpunkt 134° bezw. 83° (s. u.) (K., B., *Am. Soc.* **38**, 1340; vgl. K., B., *Am. Soc.* **31**, 408). — $KC_8H_6O_7NS + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — $PbC_8H_5O_7NS + 3H_2O$. Krystalle.

4-Nitro-3-methyl-benzoesäuremethylester-sulfonsäure-(6), 4-Nitro-6-sulfo-m-toluylsäuremethylester $C_9H_9O_7NS = HO_3S\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus beiden 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6)-dichloriden durch Kochen mit Methanol (KARSLAKE, BOND, *Am. Soc.* **38**, 1347). — Krystalle. Sehr leicht löslich. — $Ba(C_9H_8O_7NS)_2$.

4-Nitro-3-methyl-benzonitril-sulfonsäure-(6), 4-Nitro-6-sulfo-m-toluylsäurenitril $C_8H_6O_5N_2S = HO_3S\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot CN$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht durch Einw. von verd. Ammoniak auf 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6)-dichlorid vom Schmelzpunkt 83° (KARSLAKE, BOND, *Am. Soc.* **38**, 1343). — $NH_4C_8H_5O_5N_2S$. Sehr bitter schmeckende Krystalle (aus Alkohol). F: 310—311° (Zers.). — $KC_8H_5O_5N_2S$. Bitter schmeckende Tafeln. — $AgC_8H_5O_5N_2S$. Nadeln.

4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6)-dimethylester, 4-Nitro-6-sulfo-m-toluylsäure-dimethylester $C_{10}H_{11}O_7NS = CH_3 \cdot O_3S \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 4-Nitro-3-methyl-benzoesäuremethylester-sulfonsäure-(6) durch Erhitzen mit Methyljodid unter Druck auf 100° (KARSLAKE, BOND, *Am. Soc.* **38**, 1347). — Krystalle (aus absol. Methanol). F: 94,5°. Unlöslich in Wasser.

4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6)-diphenylester, 4-Nitro-6-sulfo-m-toluylsäure-diphenylester $C_{20}H_{15}O_7NS = C_6H_5 \cdot O_3S \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus den beiden 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6)-dichloriden durch Erwärmen mit Phenol und verd. Kalilauge oder durch Behandeln mit Phenol und Pyridin (KARSLAKE, BOND, *Am. Soc.* **38**, 1348). — Krystalle (aus Alkohol). F: 123°.

4-Nitro-3-methyl-benzoesäuremethylester-sulfochlorid-(6) $C_9H_8O_6NClS = ClO_2S \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6)-dichlorid vom Schmelzpunkt 83° durch Erwärmen mit Methanol bis zur Lösung (KARSLAKE, BOND, *Am. Soc.* **38**, 1347). — Tafeln (aus Ligroin). F: 101°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Chloroform.

4-Nitro-3-methyl-benzoesäureäthylester-sulfochlorid-(6) $C_{10}H_{10}O_6NClS = ClO_2S \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6)-dichlorid vom Schmelzpunkt 83° durch Erwärmen mit Alkohol bis zur Lösung (KARSLAKE, BOND, *Am. Soc.* **38**, 1347). — F: 72°.

4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6)-dichlorid vom Schmelzpunkt 134°, 4-Nitro-6-sulfo-m-toluylsäure-dichlorid vom Schmelzpunkt 134° $C_8H_5O_5NCl_2S = ClO_2S \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot COCl$ oder $\frac{CH_3}{O_2N} \cdot C_6H_2 \cdot \frac{CCl_2}{SO_2}{>}O$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6) durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im offenen Gefäß auf dem Wasserbad, neben dem Isomeren vom Schmelzpunkt 83°; Trennung durch Krystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff (KARSLAKE, BOND, *Am. Soc.* **31**, 408; **38**, 1340). — Krystallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff in leichter löslichen Rhomboedern oder in schwerer löslichen Nadeln. F: 134°. — Gibt beim Kochen mit konz. Ammoniak das Ammoniumsalz des 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6)-imids (Syst. No. 4278). Liefert beim Kochen mit Methanol 4-Nitro-3-methyl-benzoesäuremethylester-sulfonsäure-(6), beim Erwärmen mit Phenol und Kalilauge oder bei der Einw. von Phenol in Pyridin 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6)-diphenylester. Gibt beim Erwärmen mit Anilin in Tetrachlorkohlenstoff 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6)-phenylimid und 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6)-dianilid (Syst. No. 1665).

4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6)-dichlorid vom Schmelzpunkt 83°, 4-Nitro-6-sulfo-m-toluylsäure-dichlorid vom Schmelzpunkt 83° $C_8H_5O_5NCl_2S = ClO_2S \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot COCl$ oder $\frac{CH_3}{O_2N} \cdot C_6H_2 \cdot \frac{CCl_2}{SO_2}{>}O$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbliche Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 83° (KARSLAKE, BOND, *Am. Soc.* **31**, 408; **38**, 1341). Kp_{11}: 218—220°. — Liefert bei kurzem Erwärmen mit Methanol 4-Nitro-3-methyl-benzoesäuremethylester-sulfochlorid-(6), beim Kochen 4-Nitro-3-methyl-benzoesäuremethylester-sulfonsäure-(6), beim Erwärmen mit Phenol und Kalilauge oder bei der Einw. von Phenol in Pyridin 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6)-diphenylester. Bei der Einw. von verd. Ammoniak entsteht das Ammoniumsalz der 4-Nitro-3-methyl-benzonitril-sulfonsäure-(6). Gibt mit Anilin in Tetrachlorkohlenstoff in der Wärme 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6)-dianilid (Syst. No. 1665) und das asymm. Dianilid der 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 2742).

3. Sulfonsäure der β-Phenyl-propionsäure $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-Phenyl-propionsäure-α.β-disulfonsäure, α.β-Disulfo-β-phenyl-propionsäure, Hydrozimtsäure-α.β-disulfonsäure, α.β-Disulfo-hydrozimtsäure $C_9H_{10}O_8S_2 = C_6H_5 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH(SO_3H) \cdot CO_2H$. *B.* Das Trinatriumsalz entsteht aus Phenylpropiolsäure-methylester durch längeres Kochen mit $NaHSO_3$-Lösung, neben dem Dinatriumsalz des α.β-Disulfo-β-phenyl-propionsäuremethylesters und dem Dinatriumsalz der β-Sulfo-zimtsäure; Trennung durch fraktionierte Krystallisation aus 95%iger Alkohol, in dem das Trinatriumsalz unlöslich ist; das Gemisch der Dinatriumsalze wird durch Krystallisation aus Wasser getrennt, in dem das Dinatriumsalz des α.β-Disulfo-hydrozimtsäuremethylesters weniger löslich ist (LASAUSSE, *C. r.* **156**, 148; *Bl.* [4] **13**, 899). — $Na_3C_9H_7O_8S_2$ (bei 180°). Mikrokrystallinisch. Löslichkeit in verd. Alkohol: L. — $Ba_3(C_9H_7O_8S_2)_2$ (bei 130°). Krystalle. Löslich in Wasser von 18° zu 1,8%.

α.β-Disulfo-β-phenyl-propionsäuremethylester, α.β-Disulfo-hydrozimtsäuremethylester $C_{10}H_{12}O_8S_2 = C_6H_5\cdot CH(SO_3H)\cdot CH(SO_3H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. bei α.β-Disulfo-β-phenyl-propionsäure. — $Na_2C_{10}H_{10}O_8S_2$ (bei 130°). Löslich in siedendem 95%igem Alkohol, leicht löslich in Wasser (LASAUSSE, *C. r.* **156**, 148; *Bl.* [4] **13**, 899).

4. Sulfonsäure der δ-Phenyl-n-valeriansäure $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

δ-Phenyl-n-valeriansäure-β.δ-disulfonsäure, β.δ-Disulfo-δ-phenyl-n-valeriansäure $C_{11}H_{14}O_8S_2 = C_6H_5\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Dikaliumsalz der sulfohydrozimtaldehydschwefligen Säure (S. 79) beim Kochen mit Malonsäure oder saurem Kaliummalonat in wäßr. Lösung und nachfolgenden Erhitzen des Reaktionsproduktes auf 150° (NOTTBOHM, *A.* **412**, 58, 60). — Existiert in zwei sirupösen Formen[1]), von denen die eine krystallinische Kaliumsalze und ein bei 240—242° schmelzendes Dianilinsalz des Disulfo-phenyl-n-valeriansäureanilids, die andere ein sirupöses Kaliumsalz und ein bei 280° schmelzendes Dianilinsalz des Disulfo-phenyl-n-valeriansäureanilids liefert. Beide Formen geben bei der Kalischmelze Cinnamenylacrylsäure (Ergw. Bd. IX, S. 268). — $K_2C_{11}H_{12}O_8S_2$ (bei 150°). Krystalle. Hygroskopisch. — $K_2C_{11}H_{12}O_8S_2 + K_3C_{11}H_{11}O_8S_2$ (bei 150°). Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser.

c) Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_2$.

1. Sulfonsäure der β-Phenyl-acrylsäure $C_9H_8O_2 = C_6H_5\cdot CH\colon CH\cdot CO_2H$.

β-Sulfo-β-phenyl-acrylsäure, Zimtsäure-β-sulfonsäure, β-Sulfo-zimtsäure $C_9H_8O_5S = C_6H_5\cdot C(SO_3H)\colon CH\cdot CO_2H$. *B.* Das Dinatriumsalz entsteht aus Phenylpropiolsäure durch Erhitzen mit Natriumsulfit und Wasser im Rohr auf 100° (LASAUSSE, *C. r.* **156**, 147; *Bl.* [4] **13**, 895). — Das Dinatriumsalz liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° Acetophenon, CO_2 und SO_2. Beim Erhitzen des Dinatriumsalzes mit Natriumhydroxyd auf 200° entstehen Natriumacetat und Natriumbenzoat. — $Na_2C_9H_6O_5S$ (bei 130°). Nadeln (aus Wasser).

β-Sulfo-β-phenyl-acrylsäuremethylester, β-Sulfo-zimtsäuremethylester $C_{10}H_{10}O_5S = C_6H_5\cdot C(SO_3H)\colon CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Phenylpropiolsäuremethylester beim Erwärmen mit $NaHSO_3$ in wäßrig-methylalkoholischer Lösung im Rohr auf 100° (LASAUSSE, *C. r.* **156**, 148; *Bl.* [4] **13**, 898). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure Acetophenon und SO_2. — $NaC_{10}H_9O_5S$ (bei 130°). Krystalle (aus Alkohol + Äther).

2. Sulfonsäure der δ-Phenyl-α-butylen-α-carbonsäure $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\colon CH\cdot CO_2H$.

δ-Phenyl-α-butylen-α-carbonsäure-δ-sulfonsäure $C_{11}H_{12}O_5S = C_6H_5\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot CH\colon CH\cdot CO_2H$. *B.* Das saure Kaliumsalz entsteht aus dem Dikaliumsalz der sulfohydrozimtaldehydschwefligen Säure durch Kochen mit Malonsäure in wäßr. Lösung (NOTTBOHM, *A.* **412**, 55). — Sirup. — Liefert mit Brom in wäßr. Lösung α(oder β)-Brom-δ-phenyl-α-butylen-α-carbonsäure-δ-sulfonsäure (s. u.). — $KC_{11}H_{11}O_5S$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $CaC_{11}H_{10}O_5S$. Schwer löslich in Wasser. — $BaC_{11}H_{10}O_5S$. Schwer löslich in Wasser.

α(oder β)-Brom-δ-phenyl-α-butylen-α-carbonsäure-δ-sulfonsäure $C_{11}H_{11}O_5BrS = C_6H_5\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot CH\colon CBr\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot CBr\colon CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus δ-Phenyl-α-butylen-α-carbonsäure-δ-sulfonsäure durch Einw. von Brom in wäßr. Lösung (NOTTBOHM, *A.* **412**, 56). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 203—205°. — Neutralisiert in der Kälte 2 Mol Alkali, in der Wärme 3 Mol Alkali unter Bromwasserstoff-Abspaltung.

Methylester der α(oder β)-Brom-δ-phenyl-α-butylen-α-carbonsäure-δ-sulfonsäure $C_{12}H_{13}O_5BrS$. *B.* Aus α(oder β)-Brom-δ-phenyl-α-butylen-α-carbonsäure-δ-sulfonsäure durch Erwärmen mit Methanol und wenig konz. Schwefelsäure (NOTTBOHM, *A.* **412**, 58). — Blättchen. F: 165—166°. Unlöslich in Sodalösung.

Äthylester der α(oder β)-Brom-δ-phenyl-α-butylen-α-carbonsäure-δ-sulfonsäure $C_{13}H_{15}O_5BrS$. *B.* Aus α(oder β)-Brom-δ-phenyl-α-butylen-α-carbonsäure-δ-sulfonsäure durch Erwärmen mit Alkohol und wenig konz. Schwefelsäure (NOTTBOHM, *A.* **412**, 58). — Blättchen. F: 162—163,5°. Unlöslich in Sodalösung.

[1]) Vielleicht liegt hier Stereoisomerie vor (NOTTBOHM, *A.* **412**, 51).

d) Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_2$.

Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_{11}H_8O_2$.

1. ***Sulfonsäure der Naphthoesäure-(1)*** $C_{11}H_8O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2H$.

1-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(2), Naphthonitril-(1)-sulfonsäure-(2) $C_{11}H_7O_3NS = HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot CN$. *B.* Aus diazotierter 1-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) durch Einw. von Kaliumkupfercyanür-Lösung in der Wärme (FRIEDLÄNDER, WOROSHZOW, *A.* **388**, 7; KALLE & Co., D. R. P. 239093; *C.* **1911** II, 1293; *Frdl.* **10**, 489). — $KC_{11}H_6O_3NS$. Tafeln (aus Alkohol) (F., W.).

1-Cyan-naphthalin-sulfochlorid-(2), Naphthonitril-(1)-sulfochlorid-(2) $C_{11}H_6O_2NClS = ClO_2S \cdot C_{10}H_6 \cdot CN$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 1-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(2) durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (FRIEDLÄNDER, WOROSHZOW, *A.* **388**, 8) oder aus dem entsprechenden Natriumsalz durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 100° (KALLE & Co., D. R. P. 239093; *C.* **1911** II, 1293; *Frdl.* **10**, 489). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol + Ligroin oder Chloroform + Ligroin). F: 141—142° (F., W.), 143° (K. & Co.), 143—144° (KALCHER, *A.* **414**, 245). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin (F., W.).

1-Cyan-naphthalin-sulfamid-(2), Naphthonitril-(1)-sulfamid-(2) $C_{11}H_8O_2N_2S = H_2N \cdot O_2S \cdot C_{10}H_6 \cdot CN$. Die von KALCHER (*A.* **414**, 245) als 1-Cyan-naphthalin-sulfamid-(2) beschriebene Verbindung ist von KAUFMANN, ZOBEL (*B.* **55**, 1501) als Imid des α-Naphthoesäuresulfinids $C_{10}H_6{<}{C(:NH) \atop SO_2}{>}NH$ (Syst. No. 4281) erkannt worden.

2. ***Sulfonsäure der Naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_8O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2H$.

2-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(5), Naphthonitril-(2)-sulfonsäure-(5) $C_{11}H_7O_3NS = HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot CN$. *B.* Aus diazotierter 6-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) durch Erhitzen mit Kaliumkupfercyanür-Lösung (WEISZGERBER, KRUBER, *B.* **52**, 354; Ges. f. Teerverwertung, D. R. P. 301079; *C.* **1917** II, 713; *Frdl.* **13**, 209). — Das Kaliumsalz liefert bei der Destillation mit Kaliumcyanid im Kohlensäurestrom 1.6-Dicyan-naphthalin. — $KC_{11}H_6O_3NS$. Nadeln (aus Wasser).

2. Sulfonsäuren der Dicarbonsäuren.

a) Sulfonsäure einer Dicarbonsäure $C_nH_{2n-10}O_4$.

Phthalsäure-sulfamid-(3), 3-Sulfamid-phthalsäure $C_8H_7O_6NS = H_2N \cdot O_2S \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ *(S. 406)*. Die krystallwasserhaltige Säure schmilzt bei 165° und geht dabei zum Teil in Phthalsäuresulfinid über; die wasserfreie Säure schmilzt bei 194° unter Bildung von Phthalsäuresulfinid (ZINCKE, *A.* **416**, 84). — Geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Phthalsäuresulfinid über. Beständig gegen siedendes verdünntes Alkali.

Phthalsäure-sulfamid-(3)-dimethylester, 3-Sulfamid-phthalsäuredimethylester $C_{10}H_{11}O_6NS = H_2N \cdot O_2S \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$ *(S. 406)*. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung von Phthalsäure-sulfamid-(3) (ZINCKE, *A.* **416**, 85). — F: 139°. Leicht löslich in Eisessig und warmem Alkohol. — Liefert bei der Einw. von Alkali in der Kälte Phthalsäuresulfinid.

b) Sulfonsäure einer Dicarbonsäure $C_nH_{2n-16}O_4$.

Naphthalin-dicarbonsäure-(1.8)-sulfonsäure-(2), Naphthalsäure-sulfonsäure-(2), 2-Sulfo-naphthalsäure $C_{12}H_8O_7S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DZIEWOŃSKI, GALITZERÓWNA, KOCWA, *C.* **1926** II, 2816. — *B.* Aus Acenaphthen-sulfonsäure-(3) durch Oxydation mit der fünffachen Menge CrO_3 in siedendem Eisessig (OLIVERI-MANDALÀ, *R. A. L.* [5] **21** I, 784). — Das Monokaliumsalz geht beim Erhitzen auf 140° in das Kaliumsalz des 2-Sulfo-naphthalsäureanhydrids (Syst. No. 2632) über (O.-M.). Verhalten bei der Kalischmelze: O.-M.; D., G., K.

[Formel: Naphthalinring mit HO_2C und CO_2H in 1.8-Stellung, SO_3H in 2-Stellung]

H. Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

1. Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren $C_7H_6O_3$.

1. ***Sulfonsäuren der 2-Oxy-benzoesäure*** $C_7H_6O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

5-Chlor-2-oxy-benzoesäure-sulfochlorid-(3), 5-Chlor-salicylsäure-sulfochlorid-(3) $C_7H_4O_5Cl_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Chlor-salicylsäure durch Erhitzen mit Chlorsulfonsäure auf 50—70° (BAYER & Co., D. R. P. 264786; *C.* **1913** II, 1350; *Frdl.* **11**, 216). — Prismen (aus Eisessig). F: 206—207°.

CO_2H; $\cdot OH$; $Cl\cdot$; $\cdot SO_2Cl$

2-Carboxymethylmercapto-benzoesäure-sulfonsäure-(4), S-[5-Sulfo-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure, S-Carboxymethyl-thiosalicylsäure-sulfonsäure-(4), 4-Sulfo-thiosalicylsäure-S-essigsäure $C_9H_8O_7S_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 411*). *B.* Aus diazotierter 2-Amino-4-sulfo-benzoesäure durch Einw. von Thioglykolsäure (FRIEDLÄNDER, *B.* **49**, 958). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Natronlauge auf ca. 125° 3-Oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(6), bei kürzerem Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 180—200° 4-Oxy-2-carboxymethylmercapto-benzoesäure, bei längerem Erhitzen 3.6-Dioxy-thionaphthen. — $BaC_9H_6O_7S_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. Gibt im Vakuumexsiccator oder bei 120° 2 Mol Wasser ab.

CO_2H; $\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$; SO_3H

2-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(5), Salicylsäure-sulfonsäure-(5), 5-Sulfo-salicylsäure $C_7H_6O_6S$, s. nebenstehende Formel (*S. 411*). Krystallisiert aus Wasser mit $2H_2O$. Zum Schmelzpunkt der wasserhaltigen und wasserfreien Säure vgl. J. D. RIEDEL, *C.* **1914** I, 1896. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser zwischen 0° und 65°: SPRINGER, JONES, *Am.* **48**, 436; in absol. Alkohol zwischen 15° und 35°: LLOYD, WIESEL, JONES, *Am. Soc.* **38**, 126. Elektrische Leitfähigkeit der 5-Sulfo-salicylsäure und ihrer Salze in absolutem und verdünntem Alkohol bei 25°: BRAUNE, *Ph. Ch.* **85**, 199; GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **20**, 475; *Ph. Ch.* **89**, 138. Einfluß auf die Geschwindigkeit verschiedener Reaktionen: TUBANDT, *A.* **377**, 288; BREDIG, *Z. El. Ch.* **18**, 536; BRAUNE, *Ph. Ch.* **85**, 181; DE VILMORIN, LEVALLOIS, *Bl.* [4] **13**, 689. — Gibt mit Trinatriumphosphat in siedender wäßrig-alkoholischer Lösung das Trinatriumsalz des Phosphorsäure-bis-[4-sulfo-2-carboxy-phenylesters], mit Natriumarsenat das Trinatriumsalz des Arsensäure-tris-[4-sulfo-2-carboxy-phenylesters] (BARTHE, *C. r.* **150**, 401). — Nachweis neben Salicylsäure: BARRAL, *Bl.* [4] **11**, 447. — Verbindungen mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 314, 315. — $PbC_7H_4O_6S + PbO$. Amorph. Sehr wenig löslich (OECHSNER DE CONINCK, GÉRARD, *C. r.* **160**, 628).

CO_2H; $\cdot OH$; $HO_3S\cdot$

Phosphorsäure-bis-[4-sulfo-2-carboxy-phenylester] $C_{14}H_{11}O_{14}S_2P = OP[O\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot SO_3H]_2\cdot OH$. *B.* Das Trinatriumsalz entsteht beim Kochen von 5-Sulfo-salicylsäure mit Trinatriumphosphat in wäßrig-alkoholischer Lösung (BARTHE, *C. r.* **150**, 401). — $Na_3C_{14}H_8O_{14}S_2P + 2H_2O$. Prismen. Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine blauviolette Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure verschwindet.

Arsensäure-tris-[4-sulfo-2-carboxy-phenylester] $C_{21}H_{15}O_{19}S_3As = OAs[O\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot SO_3H]_3$. *B.* Das Trinatriumsalz entsteht durch Kochen von 5-Sulfo-salicylsäure mit Natriumarsenat in wäßrig-alkoholischer Lösung (BARTHE, *C. r.* **150**, 403). — $Na_3C_{21}H_{12}O_{19}S_3As$.

2-Oxy-benzoesäure-sulfochlorid-(5), Salicylsäure-sulfochlorid-(5) $C_7H_5O_5ClS = ClO_2S\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Salicylsäure durch Behandeln mit überschüssiger Chlorsulfonsäure zuerst bei 30°, dann bei 40° (BAYER & Co., D. R. P. 264786; *C.* **1913** II, 1350; *Frdl.* **11**, 214). — Nadeln (aus Benzol). F: 171—172° (Zers.). Leicht löslich in Äther, schwer in Benzol.

2-Oxy-benzoesäuremethylester-sulfochlorid-(5), Salicylsäuremethylester-sulfochlorid-(5) $C_8H_7O_5ClS = ClO_2S\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylsäuremethylester durch Einw. von Chlorsulfonsäure zuerst bei 30°, dann bei 40° (BAYER & Co., D. R. P. 264786; *C.* **1913** II, 1350; *Frdl.* **11**, 214). — Krystalle (aus Ligroin). F: 82—83°.

2-Oxy-benzoesäure-sulfamid-(5), Salicylsäure-sulfamid-(5) $C_7H_7O_5NS = H_2N \cdot O_2S \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Oxy-benzoesäure-sulfochlorid-(5) durch Einw. von wäßr. Ammoniak in der Kälte (BAYER & Co., D. R. P. 276331; *C.* **1914** II, 280; *Frdl.* **12**, 173). — Tafeln (aus Alkohol). F: 253—255° (Zers.).

2-Oxy-benzoesäure-sulfonsäuredimethylamid-(5), Salicylsäure-sulfonsäure-dimethylamid-(5) $C_9H_{11}O_5NS = (CH_3)_2N \cdot O_2S \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Oxy-benzoesäure-sulfochlorid-(5) durch Einw. von wäßr. Dimethylamin-Lösung in der Kälte (BAYER & Co., D. R. P. 276331; *C.* **1914** II, 280; *Frdl.* **12**, 174). — Prismen (aus Alkohol). F: 192—193°.

3-Chlor-2-oxy-benzoesäure-sulfochlorid-(5), 3-Chlor-salicylsäure-sulfochlorid-(5) $C_7H_4O_5Cl_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Chlor-salicylsäure durch Erhitzen mit Chlorsulfonsäure auf 50—70° (BAYER & Co., D. R. P. 264786; *C.* **1913** II, 1350; *Frdl.* **11**, 215). — Krystalle (aus Chloroform). F: 163—164°.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $\cdot OH$, $\cdot Cl$, $ClO_2S \cdot$]

2. ***Sulfonsäure der 3-Oxy-benzoesäure*** $C_7H_6O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

3-Oxy-benzoesäure-trisulfonsäure-(2.4.6), 2.4.6-Trisulfo-3-oxy-benzoesäure $C_7H_6O_{12}S_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 414)*. Beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung erhält man 2.4.6-Trichlor-3-oxy-benzoesäure (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* **41**, 2038).

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $HO_3S \cdot$, $\cdot SO_3H$, $\cdot OH$, SO_3H]

3. ***Sulfonsäure der 4-Oxy-benzoesäure*** $C_7H_6O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

4-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 3-Sulfo-4-oxy-benzoesäure $C_7H_6O_6S$, s. nebenstehende Formel *(S. 414)*. *B.* Aus 4-Oxy-benzoesäure durch Einw. von Natriumnitrit und konz. Schwefelsäure bei 35—40°, neben anderen Produkten (BIEHRINGER, BORSUM, *B.* **48**, 1316). — Gibt beim Erwärmen mit roter rauchender Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig auf 60° 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure und 2.4-Dinitro-phenol (B., B.). Beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung erhält man 3.5-Dichlor-4-oxy-benzoesäure (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* **41**, 2038). — $NaC_7H_5O_6S$. Krystalle (B., B.).

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $\cdot SO_3H$, OH]

4-Methoxy-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 3-Sulfo-4-methoxy-benzoesäure, 3-Sulfo-anissäure $C_8H_8O_6S = HO_3S \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 414)*. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Oxydation von 4.4'-Dimethoxy-chalkon-sulfonsäure-(3) mit siedender alkalischer Permanganat-Lösung; die freie Säure erhält man durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit Phosphorpentachlorid und Kochen des entstandenen Chlorids mit Wasser (PFEIFFER, NEGREANU, *B.* **50**, 1472). — Krystalle mit 1,5 H_2O (aus Wasser). F: 236° (Zers.). — $KC_8H_7O_6S + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser).

2. Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren $C_8H_8O_3$.

1. ***Sulfonsäure der 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure*** $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$.

2-Oxy-3-methyl-benzoesäure-sulfochlorid-(5), 2-Oxy-m-toluylsäure-sulfochlorid-(5), o-Kresotinsäure-sulfochlorid $C_8H_7O_5ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o-Kresotinsäure durch Einw. von Chlorsulfonsäure zuerst bei 30°, dann bei 40° (BAYER & Co., D. R. P. 264786; *C.* **1913** II, 1350; *Frdl.* **11**, 215). — Krystalle (aus Toluol). F: 179—180°.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $\cdot OH$, $\cdot CH_3$, $ClO_2S \cdot$]

2. ***Sulfonsäure der 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure*** $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$.

6-Oxy-3-methyl-benzoesäure-sulfochlorid-(5), 6-Oxy-m-toluylsäure-sulfochlorid-(5), p-Kresotinsäure-sulfochlorid $C_8H_7O_5ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Kresotinsäure durch Einw. von Chlorsulfonsäure zuerst bei 30°, dann bei 40° (BAYER & Co., D. R. P. 264786; *C.* **1913** II, 1350; *Frdl.* **11**, 215). — Prismen (aus Toluol). F: 189—190°.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $HO \cdot$, $ClO_2S \cdot$, $\cdot CH_3$]

3. ***Sulfonsäure der 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure*** $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$.

2-Oxy-4-methyl-benzoesäure-sulfochlorid-(5), 2-Oxy-p-toluylsäure-sulfochlorid-(5), m-Kresotinsäure-sulfochlorid $C_8H_7O_5ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus m-Kresotinsäure durch Einw. von Chlorsulfonsäure, zuerst bei 30°, dann bei 40° (BAYER & Co., D. R. P. 264786; *C.* **1913** II, 1350; *Frdl.* **11**, 215). — Prismen (aus Toluol). F: 172° bis 173°.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $\cdot OH$, $ClO_2S \cdot$, CH_3]

3. Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren $C_9H_{10}O_3$.

1. ***Sulfonsäure der β-[2-Oxy-phenyl]-propionsäure*** $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

α(oder β)-Sulfo-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure, Hydro-o-cumarsäure-α(oder β)-sulfonsäure $C_9H_{10}O_6S = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot SO_3H$ oder $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus o-Cumarsäure beim Erwärmen mit 30%iger $NaHSO_3$-Lösung auf dem Wasserbad oder aus Cumarin durch Einw. von 25%iger Natriumsulfit-Lösung bei Zimmertemperatur (DODGE, *Am. Soc.* **38**, 448, 451). — Bei der Einw. von Acetanhydrid entsteht 3.4-Dihydro-cumarin-sulfonsäure-(3 oder 4). — Bariumsalz. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

2. ***Sulfonsäure der β-Oxy-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Disulfonsäure der β-Phenoxy-β-phenyl-propionsäure $C_{15}H_{14}O_9S_2 = HO_2C \cdot C_{14}H_{11}O(SO_3H)_2$. *B.* Aus β-Phenoxy-β-phenyl-propionsäure durch 3-tägige Einw. von konz. Schwefelsäure in der Kälte oder durch 1 Minute langes Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 130—135° (BOGERT, MARCUS, *Am. Soc.* **41**, 103). — $Ba_3(C_{15}H_{11}O_9S_2)_2 + 5,5H_2O$. Tafeln (aus verd. Alkohol).

b) Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O$.

Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_8O_3$.

1. ***Sulfonsäure der 2-Oxy-naphthoesäure-(1)*** $C_{11}H_8O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$.

2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1)-sulfochlorid-(6), 2-Oxy-naphthoesäure-(1)-sulfochlorid-(6) $C_{11}H_7O_5ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1) durch Einw. von Chlorsulfonsäure (BAYER & Co., D. R. P. 278091; *C.* **1914** II, 965; *Frdl.* **12**, 179). — Liefert beim Erhitzen mit Natriumphenolat in Wasser auf 80° 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)-phenylester.

[Formel: CO_2H; $\cdot OH$; $ClO_2S \cdot$]

2. ***Sulfonsäure der 4-Oxy-naphthoesäure-(1)*** $C_{11}H_8O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$.

4-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1)-sulfonsäure-(3), 4-Oxy-naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(3), 3-Sulfo-4-oxy-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_8O_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-naphthoesäure-(1) durch Einw. von konz. Schwefelsäure (HELLER, *B.* **45**, 678). — Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 153° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, heißem Eisessig und Aceton. — Gibt beim Behandeln mit Nitriersäure unter Eiskühlung 2.4.5-Trinitro-naphthol-(1). Liefert bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid in Kaliumcarbonat-Lösung 4-Benzolazo-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(2). — Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine blaue Färbung, die schnell in ein schmutziges Rot übergeht.

[Formel: CO_2H; $\cdot SO_3H$; OH]

3. ***Sulfonsäure der 1-Oxy-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_8O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$.

1-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(4), 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(4), 4-Sulfo-1-oxy-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_8O_6S$, s. nebenstehende Formel (*S. 416*). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Borsäure in Gegenwart von $NaHSO_3$ und Na_2SO_3 oder von p-Toluidin 1-Oxy-naphthaldehyd-(2) (WEIL, *B.* **44**, 3059; W., HEERDT, *B.* **55**, 227).

[Formel: OH; $\cdot CO_2H$; SO_3H]

1-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2)-sulfochlorid-(4), 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfochlorid-(4) $C_{11}H_7O_5ClS = ClO_2S \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2) durch Einw. von Chlorsulfonsäure in der Kälte (BAYER & Co., D. R. P. 264786; *C.* **1913** II, 1350; *Frdl.* **11**, 214). — Krystalle (aus Eisessig). F: 200°.

3. ***Sulfonsäure der 3-Oxy-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_8O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$.

3-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2)-sulfochlorid-(4)(?), 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfochlorid-(4) (?) $C_{11}H_7O_5ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2) durch Einw. von Chlorsulfonsäure in der Kälte (BAYER & Co., D. R. P. 264786; *C.* **1913** II, 1350; *Frdl.* **11**, 214). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 219°.

[Formel: $\cdot CO_2H$; $\cdot OH$ (?); SO_2Cl]

2. Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

1. *Sulfonsäure der 2-Oxy-isophthalsäure* $C_8H_6O_5$ = $HO \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$.

2-Oxy-isophthalsäure-sulfonsäure-(5)-trimethylester $C_{11}H_{12}O_8S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 2-Oxy-isophthalsäuredimethylesters beim Erhitzen mit Dimethylsulfat ohne Lösungsmittel (WOHL, *B.* 43, 3488). — Nadeln (aus Methanol). F: 110°. Leicht löslich in heißem Methanol. — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Aceton eine weinrote Färbung.

$CO_2 \cdot CH_3$; $\cdot OH$; $CH_3 \cdot O_3S \cdot$; $\cdot CO_2 \cdot CH_3$

2. *Sulfonsäure der 4-Oxy-isophthalsäure* $C_8H_6O_5$ = $HO \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$.

4 - Oxy - isophthalsäure - sulfochlorid - (5) $C_8H_5O_7ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-isophthalsäure durch Einw. von Chlorsulfonsäure, zuerst bei 30°, dann bei 90° (BAYER & Co., D. R. P. 264786; *C.* 1913 II, 1350; *Frdl.* 11, 215). — Krystallpulver (aus Äther). F: 251°.

CO_2H; $ClO_2S \cdot$; $\cdot CO_2H$; OH

I. Sulfonsäuren der Oxo-carbonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

1. **Sulfonsäure der 2-[α-Oxo-allyl]-benzoesäure** $C_{10}H_8O_3$ = $CH_2:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

2 - [β.γ.γ - Trichlor - α - oxo - allyl] benzoesäure-sulfamid-(3) $C_{10}H_6O_5NCl_3S$ (Formel I). *B.* Aus dem Sultam der 2.2.3.3-Tetrachlor-2.3-dihydro-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-sulfonsäure-(5) (Formel II; Syst. No. 4280) durch kurze Einw. von kalter wäßrig-alkoholischer Natronlauge (ZINCKE, *A.* 416, 80). — Tafeln (aus verd. Alkohol). Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 197—198° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Eisessig, schwer in kaltem Wasser. — Wird durch Alkali zersetzt unter Bildung von Trichloräthylen und Phthalsäuresulfinid $HO_2C \cdot C_6H_3<^{CO}_{SO_2}>NH$.

I. CO_2H; $\cdot CO \cdot CCl:CCl_2$; $\cdot SO_2 \cdot NH_2$ II. N—SO2; C; Cl_2C; Cl_2C; CO

2-[β.γ.γ-Trichlor-α-oxo-allyl]-benzoesäuremethylester-sulfamid-(3) $C_{11}H_8O_5NCl_3S$ = $H_2N \cdot O_2S \cdot C_6H_3(CO \cdot CCl:CCl_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von 2-[β.γ.γ-Trichlor-α-oxo-allyl]-benzoesäure-sulfamid-(3) (ZINCKE, *A.* 416, 81). — Prismen und Tafeln. F: 115—116°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Benzol, weniger in Benzin. — Wird durch Alkali unter Bildung von Trichlor äthylen und Phthalsäuresulfinid gespalten.

2. **Sulfonsäure der 4-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)** $C_{15}H_{12}O_3$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$.

4-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(3 oder 5 oder 6) $C_{15}H_{12}O_6S$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2H) \cdot SO_3H$. *B.* Man sulfuriert 2.4-Dimethyl-benzophenon mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) und oxydiert die entstehende Sulfonsäure mit Permanganat (Höchster Farbw., D. R. P. 285700; *C.* 1915 II, 448; *Frdl.* 12, 177). — Geht bei der Einw. von konz. Schwefelsäure in eine Methylanthrachinonsulfonsäure (nicht näher beschrieben) über.

3. **Sulfonsäure der 3.4-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(1)** $C_{18}H_{10}O_3$ = $C_{17}H_9O \cdot CO_2H$.

3.4-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(1)-sulfonsäure-(x), Allochrysoketon-carbonsäure-sulfonsäure $C_{18}H_{10}O_6S$ = $HO_3S \cdot C_{17}H_8O \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Phenyl-naphthalin-

dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid durch Erhitzen mit 91%iger Schwefelsäure auf 155° (SCHAARSCHMIDT, KORTEN, *B.* 51, 1079). Aus 3.4-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(1) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (SCH., K., *B.* 51, 1076). — Blutrote Flocken. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Das Oxim (gelbe Krystalle aus Eisessig) schmilzt oberhalb 400°.

2. Sulfonsäure einer Oxo-carbonsäure mit 6 Sauerstoffatomen.

5.5'(?)-Disulfo-2.4.2'.4'-tetramethyl-3.3'-bis-[2-carboxy-benzoyl]-diphenyl $C_{32}H_{26}O_{12}S_2$ = $[HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H(CH_3)_2(SO_3H)-]_2$. *B.* Aus 2.4.2'.4'-Tetramethyl-3.3'-bis-[2-carboxy-benzoyl]-diphenyl durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 80° (SCHOLL, LIESE, MICHELSON, GRUNEWALD, *B.* 43, 516). — Krystalle (aus Alkohol).

K. Sulfonsäuren der Oxy-oxo-carbonsäuren.

1. Sulfonsäure der 2-Oxy-3-formyl-benzoesäure $C_8H_6O_4$ = $OHC\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$.

2-Oxy-3-formyl-benzoesäure-sulfonsäure-(5), 5-Sulfo-3-formyl-salicylsäure $C_8H_6O_7S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(5) durch Einw. von Chloroform und Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 216924; *C.* 1910 I, 312; *Frdl.* 10, 211). — Krystalle. Mäßig löslich in Wasser. Löslich in Natronlauge mit gelber Farbe. — Liefert bei der Kondensation mit o-Kresotinsäure und nachfolgenden Oxydation einen nachchromierbaren Wollfarbstoff. Mit salzsaurem Anilin entsteht ein tiefgelber, mit salzsaurem Phenylhydrazin ein schwach gelblicher krystallinischer Niederschlag.

CO_2H, $\cdot OH$, $HO_3S\cdot$, $\cdot CHO$

2. Sulfonsäure der 3-Oxy-4-formyl-naphthoesäure-(2) $C_{12}H_8O_4$ = $OHC\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2H$.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(6), 7-Sulfo-3-oxy-4-formyl-naphthoesäure-(2) $C_{12}H_8O_7S$, s. nebenstehende Formel (*S. 421*). Liefert bei der Kondensation mit o-Kresotinsäure und nachfolgenden Oxydation einen nachchromierbaren Wollfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 216686; *C.* 1910 I, 132; *Frdl.* 10, 209).

CHO, $\cdot OH$, $HO_3S\cdot$, $\cdot CO_2H$

3. Sulfonsäure der 2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{18}H_{12}O_4$ = $HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure-sulfonsäure-(x) $C_{18}H_{12}O_7S$ = $HO_3S\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ oder $HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure durch Einw. von Schwefelsäuremonohydrat bei Zimmertemperatur (GEIGY A. G., D. R. P. 290508; *C.* 1916 I, 537; *Frdl.* 12, 218). — Prismen (aus Schwefelsäure). — Verwendung zur Darstellung eines Beizenfarbstoffs der Phthaleinreihe: G. — Natriumsalz. Schwach orangefarbene Blättchen.

VII. Seleninsäuren und Selenonsäuren.

Benzolseleninsäure $C_6H_6O_2Se$ = $C_6H_5\cdot SeO_2H$ (*S. 422*). *B.* Man trägt 100 g des bei der Einw. von Selen auf Phenylmagnesiumbromid erhaltenen Öles tropfenweise in 400 cm³ Salpetersäure (D: 1,4) ein, erwärmt 1 Stunde auf dem Wasserbad und zersetzt das entstandene Nitrat $C_6H_5\cdot SeO_2H + HNO_3$ mit verd. Ammoniak (PYMAN, *Soc.* 115, 167). — F: 124—125° (korr.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Benzolselenonsäure. — $NaC_6H_5O_2Se + 2H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser.

3-Nitro-benzolseleninsäure, m-Nitro-benzolseleninsäure $C_6H_5O_4NSe = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SeO_2H$. *B.* Aus dem Nitrat der Benzolseleninsäure $C_6H_5\cdot SeO_2H + HNO_3$ durch Einw. von Kaliumnitrat und Schwefelsäure zuerst in der Kälte, dann bei 100° (PYMAN, *Soc.* **115**, 169). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 156—157° (korr.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung 3-Nitro-benzolselenonsäure. Bei der Reduktion mit $NaHSO_3$ in siedendem Wasser entsteht 3.3'-Dinitro-diphenyldiselenid.

Benzoesäure-seleninsäure-(2) $C_7H_6O_4Se = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot SeO_2H$. *B.* Aus Benzoesäure-selenonsäure-(2) durch Einw. von Salzsäure (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 2644). Aus Diphenyldiselenid-dicarbonsäure-(2.2') durch Oxydation mit Salpetersäure (L., W.) oder mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (SCHOELLER, *B.* **52**, 1518). — Nadeln (aus Wasser). Geht bei 130—140° allmählich in das Anhydrid (s. u.) über.

Benzoesäure-seleninsäure-(2)-anhydrid $C_{14}H_{10}O_7Se_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot SeO\cdot O\cdot OSe\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzoesäure-seleninsäure-(2) durch Erhitzen auf 130—140° (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 2644). — F: 228—229°.

Benzolselenonsäure $C_6H_6O_3Se = C_6H_5\cdot SeO_3H$ *(S. 422)*. *B.* Aus Benzolseleninsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (PYMAN, *Soc.* **115**, 168). — $NaC_6H_5O_3Se + 4H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — $KC_6H_5O_3Se + 2H_2O$. Prismatische Nadeln. Sintert bei ca. 50°. Leicht löslich in Wasser.

3-Nitro-benzolselenonsäure, m-Nitro-benzolselenonsäure $C_6H_5O_5NSe = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SeO_3H$. *B.* Aus 3-Nitro-benzolseleninsäure durch Oxydation mit heißer alkalischer Permanganat-Lösung (PYMAN, *Soc.* **115**, 170). — Tafeln mit $2H_2O$. Schmilzt wasserfrei bei 146° (korr.). — $KC_6H_4O_5NSe$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Explodiert bei etwa 330° (korr.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_6H_4O_5NSe)_2$. Blättchen mit $2H_2O$ (aus Wasser). Gibt das Krystallwasser erst bei 120° ab. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Selenonsäuren $C_8H_{10}O_3Se$.

1. ***1.2-Dimethyl-benzol-selenonsäure-(4), o-Xylol-selenonsäure-(4)*** $C_8H_{10}O_3Se = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SeO_3H$. *B.* Aus o-Xylol und Selensäure in Essigsäureanhydrid bei 0° (ANSCHÜTZ, KALLEN, RIEPENKRÖGER, *B.* **52**, 1866). — Sehr hygroskopische Krystalle. F: 108—110°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Essigsäure und Essigsäureanhydrid. — $NH_4C_8H_9O_3Se$. Blättchen (aus Wasser). — $NaC_8H_9O_3Se + 4H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Verwittert an der Luft. Leicht löslich in Wasser. — $KC_8H_9O_3Se$. Schuppen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_8H_9O_3Se)_2 + 6H_2O$. Hellgrünlichblaue Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Das wasserfreie Salz ist hellblau und verpufft beim Erhitzen. — $AgC_8H_9O_3Se$. Schuppen (aus Wasser). Löslich in 77,5 Tln. Wasser von 23°. — $Mg(C_8H_9O_3Se)_2$. Krystalle. Löslich in 117 Tln. Wasser von 20°. — $Ba(C_8H_9O_3Se)_2 + 3H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich. — $Zn(C_8H_9O_3Se)_2 + 6H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Verpufft beim Erhitzen. — $Co(C_8H_9O_3Se)_2 + 5H_2O$. Mattrote Krystalle. Löslich in 150 Tln. Wasser von 18°. Das wasserfreie Salz ist blau. — $Ni(C_8H_9O_3Se)_2 + 5H_2O$. Smaragdgrüne Krystalle (aus Wasser). Gibt das Krystallwasser erst bei 125° ab. Löslich in 25,3 Tln. Wasser von 20°.

2. ***1.4-Dimethyl-benzol-selenonsäure-(2), p-Xylol-selenonsäure-(2)*** $C_8H_{10}O_3Se = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SeO_3H$. *B.* Aus p-Xylol und Selensäure in Essigsäureanhydrid bei 0° (ANSCHÜTZ, KALLEN, RIEPENKRÖGER, *B.* **52**, 1862). — Sehr hygroskopische Nadeln (aus Essigsäureanhydrid). F: 95—96°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äther. — $NH_4C_8H_9O_3Se$. Schwach rötliche Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — $NaC_8H_9O_3Se + 4H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Löslich in 3,6 Tln. Wasser von 18°. — $KC_8H_9O_3Se$. Schuppen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_8H_9O_3Se)_2 + 10H_2O$. Hellgrünlich blaue Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. Das wasserfreie Salz ist hellblau. — $AgC_8H_9O_3Se + H_2O$. Blättchen (aus Wasser). 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich in 33 Tln. Wasser von 18°. — $Mg(C_8H_9O_3Se)_2 + 8H_2O$. Spieße (aus Wasser). Löslich in 38,5 Tln. Wasser von 15°. — $Ba(C_8H_9O_3Se)_2 + 3H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — $Zn(C_8H_9O_3Se)_2 + 10H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — $Co(C_8H_9O_3Se)_2 + 9H_2O$. Hellrote Nadeln (aus Wasser). Löslich in 55 Tln. Wasser von 15°. Das wasserfreie Salz ist blau. — $Ni(C_8H_9O_3Se)_2 + 7H_2O$. Smaragdgrüne Nadeln (aus Wasser). Löslich in 40 Tln. Wasser von 15°.

Benzoesäure-selenonsäure-(2) $C_7H_6O_5Se = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot SeO_3H$. *B.* Aus Diphenyldiselenid-dicarbonsäure-(2.2′) durch Oxydation mit Permanganat (LESSER, WEISS, *B.* **45**, 1841; **46**, 2643). — Liefert bei der Einw. von Salzsäure Benzoesäure-seleninsäure-(2). — $BaC_7H_4O_5Se$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

VIII. Tellurinsäuren.

Benzoltellurinsäure $C_6H_6O_2Te = C_6H_5\cdot TeO_2H$. *B.* Das Nitrat entsteht beim Erwärmen von Diphenylditellurid mit 65%iger Salpetersäure auf dem Wasserbad; man löst es in 1n-Natronlauge und titriert den Überschuß mit Salzsäure zurück (LEDERER, *B.* **48**, 1349). — Pulver. Sintert von 205° an; F: 210—211°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in Säuren und Alkalien. — $C_6H_5\cdot TeO\cdot NO_3$. Nadeln. F: 232° bis 233°. Löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Benzol.

IX. Amine.

A. Monoamine.

1. Monoamine $C_nH_{2n+1}N$.

1. **Aminocyclobutan, Cyclobutylamin** $C_4H_9N = H_2C<\substack{CH_2\\CH_2}>CH\cdot NH_2$ *(S. 4)*. *B.* Durch Einw. einer Natriumhypochlorit-Lösung auf eine Lösung von Cyclobutancarbonsäureamid in Methanol (BÖESEKEN, *R.* **37**, 262). — Kp: 80,5—82,5°.

2. **Amine** $C_5H_{11}N$.

1. *Aminocyclopentan, Cyclopentylamin* $C_5H_{11}N = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot NH_2$ *(S. 4)*. *B.* Entsteht neben Tricyclopentylamin und größeren Mengen Dicyclopentylamin beim Überleiten des Oxims des Cyclopentanons mit Wasserstoff über Nickel bei 180° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **158**, 989). — Kp: 106°.

Dicyclopentylamin $C_{10}H_{19}N = (C_5H_9)_2NH$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Widerlich riechende Flüssigkeit. Kp: 205—210° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **158**, 990). Reagiert stark alkalisch. — Färbt sich allmählich an der Luft.

Tricyclopentylamin $C_{15}H_{27}N = (C_5H_9)_3N$. *B.* s. o. bei Cyclopentylamin. — Widerlich riechende Flüssigkeit. Kp: ca. 320° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **158**, 990). Reagiert stark alkalisch. — Färbt sich rasch an der Luft.

2. *1[1]-Amino-1-methyl-cyclobutan, Cyclobutylmethyl-amin* $C_5H_{11}N = H_2C<\substack{CH_2\\CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot NH_2$.

Dimethyl-cyclobutylmethyl-amin $C_7H_{15}N = C_4H_7\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man destilliert Trimethyl-cyclobutylmethyl-ammoniumhydroxyd (DEMJANOW, DOJARENKO, Ж. **49**, 197; *C.* **1923** III, 746). — Kp_{740}: 125,4—126°. D_4^0: 0,8143; D_4^{10}: 0,8056; D_4^{15}: 0,8019. n_D^{10}: 1,4356; n_D^{15}: 1,4341. — Hydrochlorid. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Chloroplatinat. Orangegelbe Prismen. Löslich in heißem Wasser. — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: ca. 130°.

Trimethyl - cyclobutylmethyl - ammoniumhydroxyd $C_8H_{19}ON = C_4H_7\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Man behandelt Cyclobutylmethyl-amin mit Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge und setzt das entstandene Jodid mit feuchtem Silberoxyd um (DEMJANOW, DOJARENKO, Ж. **49**, 194; *C.* **1923** III, 746). — Bei Destillation der freien Base erhält man Dimethyl-cyclobutylmethyl-amin und geringe Mengen Methylencyclobutan. — Jodid. Gelbliche Nadeln und Prismen (aus Methanol).

3. *1[1]-Amino-1-äthyl-cyclopropan, [α-Amino-äthyl]-cyclopropan, α-Cyclopropyl-äthylamin* $C_5H_{11}N = \begin{matrix}H_2C\\ H_2C\end{matrix}>CH\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$ *(S. 5)*. *B.* Man reduziert Methylcyclopropyl-ketoxim mit Natrium und siedendem Alkohol (DEMJANOW, PINEGIN, Ж. **46**, 58; *C.* **1914** I, 1999). — Kp_{745}: 94,2—94,8°. D_0^0: 0,8229; D_0^{22}: 0,8019. n_D^{22}: 1,4265. — $C_5H_{11}N + HCl$. Krystalle (aus Äther). — $2C_5H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle (aus Wasser).

3. Amine $C_6H_{13}N$.

1. *Aminocyclohexan, Cyclohexylamin, Hexahydroanilin* $C_6H_{13}N = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot NH_2$ *(S. 5)*. *B.* Entsteht neben Dicyclohexylamin beim Überleiten von Cyclohexanol mit Ammoniak über Thoriumoxyd bei 290—320° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **153**, 1206; MAI., *Ch. Z.* **34**, 1202) oder beim Überleiten des Oxims des Cyclohexanons mit Wasserstoff über Nickel bei 190—200° (AMOUROUX, *Bl.* [4] **9**, 214). {Neben Dicyclohexylamin ... aus Anilin ... (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **138**, 457}; FOUQUE, *C. r.* **165**, 1062; *A. ch.* [9] **15**, 292). Entsteht quantitativ bei der Hydrierung von Anilin in Essigsäure in Gegenwart von kolloidalem Platin und ca. 1,5 Mol Salzsäure unter 3 Atm. Überdruck bei Zimmertemperatur (SKITA, BERENDT, *B.* **52**, 1526). In geringer Menge neben Dicyclohexylamin bei der Reduktion von Anilin mit Wasserstoff und Platinschwarz in Eisessig bei Zimmertemperatur (WILLSTÄTTER, HATT, *B.* **45**, 1476). — Liefert beim Überleiten über Nickel bei 350° Anilin (S., GAUDION, *C. r.* **165**, 309). Beim Überleiten mit Methanol über Thoriumoxyd bei 320° erhält man Methylcyclohexylamin; bei Verwendung anderer Alkohole erhält man die entsprechenden sekundären Amine; daneben entstehen geringe Mengen tertiärer Amine (S., MAI.; MAI.). — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911 I**, 28.

Methylamino-cyclohexan, Methylcyclohexylamin $C_7H_{15}N = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 6)*. *B.* Durch Überleiten von Cyclohexylamin und Methanol über Thoriumoxyd bei 320° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **153**, 1207). Bei Reduktion von Methylanilin in Essigsäure mit Wasserstoff unter 3 Atm. Überdruck in Gegenwart von kolloidalem Platin bei 40—50° (SKITA, BERENDT, *B.* **52**, 1527). — Kp: 145° (SA., M.), 145—147° (SK., B.). — Hydrochlorid. Krystalle. F: 193° (SA., M.).

Dimethylamino-cyclohexan, Dimethylcyclohexylamin $C_8H_{17}N = C_6H_{11}\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 6)*. *B.* Bei der Reduktion von Dimethylanilin in Essigsäure mit Wasserstoff unter 3 Atm. Überdruck in Gegenwart von kolloidalem Platin bei 40—50° (SKITA, BERENDT, *B.* **52**, 1527). — Kp: 160—161°.

Äthylamino-cyclohexan, Äthylcyclohexylamin $C_8H_{17}N = C_6H_{11}\cdot NH\cdot C_2H_5$ *(S. 6)*. *B.* Durch Überleiten von Cyclohexylamin und Alkohol über Thoriumoxyd bei 320° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **153**, 1207; M., *Ch. Z.* **34**, 1202). Bei der Reduktion von Äthylanilin in Essigsäure mit Wasserstoff unter 3 Atm. Überdruck in Gegenwart von kolloidalem Platin bei 80° (SKITA, BERENDT, *B.* **52**, 1528).

Diäthylamino-cyclohexan, Diäthylcyclohexylamin $C_{10}H_{21}N = C_6H_{11}\cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 6)*. *B.* Bei der Reduktion von Diäthylanilin in Essigsäure mit Wasserstoff unter 3 Atm. Überdruck in Gegenwart von kolloidalem Platin bei 40—50° (SKITA, BERENDT, *B.* **52**, 1527). — Kp: 193°.

Propylamino-cyclohexan, Propylcyclohexylamin $C_9H_{19}N = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Überleiten von Cyclohexylamin und Propylalkohol über Thoriumoxyd bei 320° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **153**, 1207; M., *Ch. Z.* **34**, 1202). — Kp: 185°.

Isobutylamino-cyclohexan, Isobutylcyclohexylamin $C_{10}H_{21}N = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Überleiten von Isobutylalkohol und Cyclohexylamin über Thoriumoxyd bei 320° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **153**, 1207; M., *Ch. Z.* **34**, 1202). — Kp: 192—193°.

Isoamylamino-cyclohexan, Isoamylcyclohexylamin $C_{11}H_{23}N = C_6H_{11}\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch Überleiten von Isoamylalkohol und Cyclohexylamin über Thoriumoxyd bei 320° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **153**, 1207; M., *Ch. Z.* **34**, 1202). — Kp: 205°.

Dicyclohexylamin $C_{12}H_{23}N = (C_6H_{11})_2NH$ *(S. 6)*. *B.* Entsteht beim Überleiten von Cyclohexanol mit Cyclohexylamin oder (neben Cyclohexylamin) beim Überleiten von Cyclohexanol mit Ammoniak über Thoriumoxyd bei 290—320° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **153**, 1206, 1207; MAI., *Ch. Z.* **34**, 1202). In geringer Menge neben Cyclohexylamin beim Überleiten des Oxims des Cyclohexanons mit Wasserstoff über Nickel bei 190—200° (AMOUROUX, *Bl.* [4] **9**, 215). {Neben Cyclohexylamin ... aus Anilin ... (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* **138**, 457}; FOUQUE, *C. r.* **165**, 1062; *A. ch.* [9] **15**, 292). Entsteht neben geringen Mengen Cyclohexylamin bei der Reduktion von Anilin in Eisessig mit Wasserstoff und Platinschwarz bei Zimmertemperatur (WILLSTÄTTER, HATT, *B.* **45**, 1476) oder bei Reduktion von Anilin in Essigsäure mit Wasserstoff unter 3 Atm. Überdruck in Gegenwart von kolloidalem Platin bei 55—60° (SKITA, BERENDT, *B.* **52**, 1526). — Kp_{20}: 135°; Kp_{30}: 142°; Kp_{754}: 252° (F., *C. r.* **165**, 1064; *A. ch.* [9] **15**, 297). D^{13}: 0,917; n_D^{13}: 1,488 (F., *A. ch.* [9] **15**, 298). 100 Tle. Wasser lösen bei 28° 0,16 Tle.; fast unlöslich in siedendem Wasser; die Löslichkeit von Wasser in Dicyclohexylamin ist gering und nimmt mit steigender Temperatur ab (F., *C. r.* **166**, 395; *A. ch.* [9] **15**, 299). — $C_{12}H_{23}N + H_2O$. Krystalle. F: 23° (F., *C. r.* **165**, 1064; **166**, 395; *A. ch.* [9] **15**, 299). 100 Tle. Wasser lösen bei 11° 0,21 Tle. — $C_{12}H_{23}N + C_2H_5\cdot OH$. Krystalle. F: 28° (F., *C. r.*

166, 395; *A. ch.* [9] 15, 300). Löslich in Alkohol und Dicyclohexylamin. — $C_{12}H_{23}N + HCl$. Spieße (aus Wasser). Sublimiert bei 300—315° (W., H.). Schwer löslich. — $C_{12}H_{23}N + HCl + AuCl_3$. Prismen (aus Wasser), Tafeln (aus Alkohol). F: 238° (Zers.) (W., H.).

Methyldicyclohexylamin $C_{13}H_{25}N = (C_6H_{11})_2N\cdot CH_3$. *B.* Entsteht bei der Reduktion von Methylanilin oder (in geringer Menge) bei der Reduktion von Dimethylanilin in essigsaurer Lösung mit Wasserstoff unter 3 Atm. Überdruck in Gegenwart von kolloidalem Platin bei 80° (Skita, Berendt, *B.* 52, 1527, 1528). — Flüssigkeit. Kp: 265°. — Pikrat. Gelbe Säulen. F: 140°.

Äthyldicyclohexylamin $C_{14}H_{27}N = (C_6H_{11})_2N\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von Äthylanilin in Essigsäure mit Wasserstoff unter 3 Atm. Überdruck in Gegenwart von kolloidalem Platin bei 80° (Skita, Berendt, *B.* 52, 1528). — Kp: 268°. — Pikrat. Gelbe Säulen (aus Alkohol). F: 138°.

γ-Oxo-α-cyclohexylimino-α-phenyl-pentan bezw. **γ-Oxo-α-cyclohexylamino-α-phenyl-α-amylen** $C_{17}H_{23}ON = C_6H_{11}\cdot N{:}C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_{11}\cdot NH\cdot C(C_6H_5){:}CH\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyclohexylamin und Phenyl-propionyl-acetylen unter Kühlung (André, *C. r.* 152, 526; *A. ch.* [8] 29, 571). — Prismen (aus Petroläther). F: 100°.

γ-Oxo-α-cyclohexylimino-α-phenyl-hexan bezw. **γ-Oxo-α-cyclohexylamino-α-phenyl-α-hexylen** $C_{18}H_{25}ON = C_6H_{11}\cdot N{:}C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_{11}\cdot NH\cdot C(C_6H_5){:}CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyclohexylamin und Phenyl-butyryl-acetylen (André, *C. r.* 152, 526; *A. ch.* [8] 29, 573). — Krystalle. F: 75°. — Beim Kochen mit Hydrazin und verd. Alkohol entsteht 3-Propyl-5-phenyl-pyrazol (A., *C. r.* 155, 54; *A. ch.* [8] 29, 587).

Acetamino-cyclohexan, N-Cyclohexyl-acetamid, Hexahydroacetanilid $C_8H_{15}ON = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 6)*. *B.* Man sättigt eine Lösung des Oxims des Hexahydroacetophenons in Eisessig + Acetanhydrid mit Chlorwasserstoff unter Kühlung (Godchot, *C. r.* 151, 1132). — Nadeln (aus Äther). F: 103°.

N.N-Dicyclohexyl-acetamid, Acetyldicyclohexylamin $C_{14}H_{25}ON = (C_6H_{11})_2N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylieren von Dicyclohexylamin (BASF, D. R. P. 281225; *C.* 1915 I, 238). — Krystalle. F: 103°.

Benzamino-cyclohexan, N-Cyclohexyl-benzamid $C_{13}H_{17}ON = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 7)*. *B.* Man leitet Benzoesäuremethylester und Cyclohexylamin über Aluminiumoxyd oder Thoriumoxyd bei 480—490° (Mailhe, *C.* 1919 III, 952). — F: 153°.

[Methyl-benzoyl-amino]-cyclohexan, N-Methyl-N-cyclohexyl-benzamid $C_{14}H_{19}ON = C_6H_{11}\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man benzoyliert Methylamino-cyclohexan (Skita, Berendt, *B.* 52, 1527). — Nadeln (aus Petroläther). F: 85—86°.

Adipinsäure-monocyclohexylamid $C_{12}H_{21}O_3N = C_6H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Oxim der δ-Hexahydrobenzoyl-n-valeriansäure durch Einw. von Phosphorpentachlorid in Äther (Wallach, Ost, *A.* 389, 174). — Krystalle (aus Wasser). F: 133—134°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Gibt beim Erhitzen mit 25%iger Salzsäure im Einschlußrohr auf 140° Cyclohexylamin und Adipinsäure.

p-Toluolsulfonyl-dicyclohexylamin, p-Toluolsulfonsäure-dicyclohexylamid $C_{19}H_{29}O_2NS = (C_6H_{11})_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Dicyclohexylamin und p-Toluolsulfochlorid (BASF, D. R. P. 281225; *C.* 1915 I, 238). — Krystalle. F: 118,5—119,5°.

2. ***3-Amino-1-methyl-cyclopentan, 3-Methyl-cyclopentylamin*** $C_6H_{13}N = \begin{matrix} H_2N\cdot HC\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!>CH\cdot CH_3$ (vgl. *S. 8*). *B.* Entsteht neben Tris-[3-methyl-cyclopentyl]-amin und größeren Mengen Bis-[3-methyl-cyclopentyl]-amin beim Überleiten des Oxims des inakt. 1-Methyl-cyclopentanons-(3) mit Wasserstoff über Nickel bei 180° (Sabatier, Mailhe, *C. r.* 158, 990). — Ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Kp: 124—125°. Leicht löslich in Wasser. Reagiert stark alkalisch.

Bis-[3-methyl-cyclopentyl]-amin $C_{12}H_{23}N = (CH_3\cdot C_5H_8)_2NH$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Widerlich riechende Flüssigkeit. Kp: 220—225° (Sabatier, Mailhe, *C. r.* 158, 990). Reagiert stark alkalisch.

Tris-[3-methyl-cyclopentyl]-amin $C_{18}H_{33}N = (CH_3\cdot C_5H_8)_3N$. *B.* s. o. bei 3-Methyl-cyclopentylamin. — Flüssigkeit. Siedet oberhalb 340° (Sabatier, Mailhe, *C. r.* 158, 990). Wird an der Luft braun.

4. Amine $C_7H_{15}N$.

1. ***1-Amino-1-methyl-cyclohexan, 1-Methyl-cyclohexylamin*** $C_7H_{15}N = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C(CH_3)\cdot NH_2$ *(S. 9)*. *B.* Durch Reduktion von 1-Nitro-1-methyl-cyclohexan mit Zinn und Salzsäure (NAMETKIN, Ж. 42, 693; *C.* 1910 II, 1377). — Kp_{744}: 143°. D_4^0: 0,8729; D_4^{19}: 0,8568. n_D^{19}: 1,4536.

1-Benzamino-1-methyl-cyclohexan, N-[1-Methyl-cyclohexyl]-benzamid $C_{14}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 100,5—101° (NAMETKIN, Ж. 42, 693; *C.* 1910 II, 1377).

2. ***2-Amino-1-methyl-cyclohexan, 2-Methyl-cyclohexylamin, Hexahydro-o-toluidin*** $C_7H_{15}N = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2 \text{———} CH_2}>CH\cdot NH_2$.

a) trans-Form *(S. 9)*. Zur Konfiguration vgl. SKITA, *B.* 56, 1014. — *B.* Durch Überleiten von 1-Methyl-cyclohexanol-(2) mit Ammoniak über Thoriumoxyd bei 290—320° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 153, 1206). Neben einer geringen Menge Bis-[2-methyl-cyclohexyl]-amin bei Reduktion des Oxims des 1-Methyl-cyclohexanons-(2) mit Wasserstoff und Nickel bei 280° (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 9, 467). Neben der cis-Form bei Reduktion von o-Toluidin in essigsaurer Lösung mit Wasserstoff unter 3 Atm. Überdruck in Gegenwart von kolloidalem Platin bei 23° (SKITA, BERENDT, *B.* 52, 1532). — Riecht nach Coniin; Kp: 149,7—150,2° (korr.); D_4^{20}: 0,8688; n_D^{20}: 1,4650 (SK.).

b) cis-Form. *B.* s. bei der trans-Form. — Riecht durchdringend ammoniakalisch. Kp: 153,5—154° (korr.); D_4^{20}: 0,8778; n_D^{20}: 1,4688 (SK.).

Cyclohexyl-[2-methyl-cyclohexyl]-amin, 2-Methyl-dicyclohexylamin $C_{13}H_{25}N = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot NH\cdot C_6H_{11}$. *B.* Durch Überleiten von 1-Methyl-cyclohexanol-(2) mit Cyclohexylamin über Thoriumoxyd bei 320° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 153, 1207). — Kp: 260° (geringe Zers.). — Hydrochlorid. F: 182°.

Bis-[2-methyl-cyclohexyl]-amin, 2.2'-Dimethyl-dicyclohexylamin $C_{14}H_{27}N = (CH_3\cdot C_6H_{10})_2NH$.

a) Präparat von Mailhe, Murat. *B.* Entsteht in geringer Menge neben 2-Methyl-cyclohexylamin bei Reduktion des Oxims des 1-Methyl-cyclohexanons-(2) mit Wasserstoff und Nickel bei 280° (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 9, 467). — Kp: 260° (Zers.). — Hydrochlorid. F: 225° (Zers.).

b) Präparat von Skita, Berendt. *B.* Bis-[2-methyl-cyclohexyl]-amin entsteht bei Reduktion von o-Toluidin in essigsaurer Lösung mit Wasserstoff unter 3 Atm. Überdruck in Gegenwart von kolloidalem Platin bei 55° in 2 stereoisomeren Formen, die sich mit Hilfe der Pikrate (s. u.) trennen lassen; daneben erhält man in etwas geringerer Menge die beiden stereoisomeren 2-Methyl-cyclohexylamine (SKITA, BERENDT, *B.* 52, 1532). — Kp_{11}: 134°; Kp: 273—274°. — Hydrochlorid. F: 284°. — Höherschmelzendes Pikrat $C_{14}H_{27}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 184° (korr.). — Niedrigerschmelzendes Pikrat $C_{14}H_{27}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 153° (korr.).

2-Benzamino-1-methyl-cyclohexan, N-[2-Methyl-cyclohexyl]-benzamid $C_{14}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$.

a) trans-Form. *B.* Durch Benzoylierung des trans-2-Methyl-cyclohexylamins (GUTT, *B.* 40, 2066; SKITA, BERENDT, *B.* 52, 1532). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 146° (korr.) (SK., B.), 146—147° (G.).

b) cis-Form. *B.* analog der trans-Form. — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 107° (korr.) (SK., B.).

3. ***3-Amino-1-methyl-cyclohexan, 3-Methyl-cyclohexylamin, Hexahydro-m-toluidin*** $C_7H_{15}N = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2 \text{———} CH_2}>CH\cdot NH_2$.

a) trans-Form *(vgl. S. 10)*. Zur Konfiguration vgl. SKITA, *B.* 56, 1014. — *B.* Durch Überleiten von 1-Methyl-cyclohexanol-(3) mit Ammoniak über Thoriumoxyd bei 290—320° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 153, 1206). In geringer Menge neben Bis-[3-methyl-cyclohexyl]-amin durch Reduktion des Oxims des 1-Methyl-cyclohexanons-(3) mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 280° (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 9, 467). Neben der cis-Form bei Reduktion von m-Toluidin in essigsaurer Lösung mit Wasserstoff unter 3 Atm. Überdruck in Gegenwart von kolloidalem Platin bei 23—26° (SKITA, BERENDT, *B.* 52, 1530). — Riecht nach Coniin; Kp: 151,5—152,5° (korr.); D_4^{20}: 0,8572; n_D^{20}: 1,4547 (SK., *B.* 56, 1015). — Hydrochlorid. F: 174° (S., M.).

b) cis-Form. *B.* s. bei der trans-Form. Entsteht ferner durch Reduktion von inakt. 3-Nitro-1-methyl-cyclohexan mit Zinn und Salzsäure (NAMETKIN, Ж. 42, 694; *C.* 1910 II,

1377). — Riecht durchdringend ammoniakalisch. Kp_{752}: 152—153°; D_4^{19}: 0,8562; n_D^{19}: 1,4558 (N.). Kp: 152,7—153,4° (korr.); D_4^{20}: 0,8552; n_D^{20}: 1,4538 (SK.).

c) Präparat von Merkin aus optisch-aktivem Ausgangsmaterial. *B.* Neben anderen Produkten bei Reduktion des Hydrazons des rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexanons-(3) mit Natrium und siedendem Alkohol (MERKIN, Ж. 42, 1207; *C.* 1911 I, 221).

Cyclohexyl-[3-methyl-cyclohexyl]-amin, 3-Methyl-dicyclohexylamin $C_{13}H_{25}N = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot NH\cdot C_6H_{11}$. *B.* Durch Überleiten von Cyclohexanol und 3-Methyl-cyclohexylamin über Thoriumoxyd bei 320° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 153, 1207). — Kp: 270° (geringe Zers.). — Hydrochlorid. F: 197°.

Bis-[3-methyl-cyclohexyl]-amin, 3.3'-Dimethyl-dicyclohexylamin $C_{14}H_{27}N = (CH_3\cdot C_6H_{10})_2NH$ *(S. 10).*

a) Optisch-inaktives Präparat von Skita, Berendt. *B.* Entsteht neben geringeren Mengen 3-Methyl-cyclohexylamin bei der Reduktion von m-Toluidin in Essigsäure mit Wasserstoff unter 3 Atm. Überdruck in Gegenwart von kolloidalem Platin bei 55° (SKITA, BERENDT, *B.* 52, 1530). — Kp: 272—273°; Kp_{12}: 134,5°.

b) Präparat von Mailhe, Murat. *B.* Neben einer geringen Menge 3-Methyl-cyclohexylamin durch Reduktion des Oxims des 1-Methyl-cyclohexanons-(3) mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 280° (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 9, 467). — Kp: 265° (Zers.). — Hydrochlorid. Krystalle.

3-Benzamino-1-methyl-cyclohexan, N-[3-Methyl-cyclohexyl]-benzamid $C_{14}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$.

a) cis-Form. *B.* Beim Benzoylieren des cis-3-Methyl-cyclohexylamins (NAMETKIN, Ж. 42, 694; *C.* 1910 II, 1377; SKITA, BERENDT, *B.* 52, 1531). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 95—97° (N.), 98,5° (korr.) (SK., B.).

b) trans-Form. *B.* analog der cis-Form. — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 127° (korr.) (SKITA, BERENDT, *B.* 52, 1531).

4. ***4-Amino-1-methyl-cyclohexan, 4-Methyl-cyclohexylamin, Hexahydro-p-toluidin*** $C_7H_{15}N = CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot NH_2$.

a) trans-Form *(S. 12).* Zur Konfiguration vgl. SKITA, *B.* 56, 1014. — *B.* Neben einer geringeren Menge Bis-[4-methyl-cyclohexyl]-amin durch Überleiten von 1-Methyl-cyclohexanol-(4) mit Ammoniak über Thoriumoxyd bei 290—320° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 153, 1206; M., *Ch. Z.* 34, 1202). In sehr geringer Menge neben anderen Produkten durch Reduktion des Oxims des 1-Methyl-cyclohexanons-(4) mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 280° (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 9, 467). Neben der cis-Form bei der Reduktion von p-Toluidin in Essigsäure + Salzsäure mit Wasserstoff unter 3 Atm. Überdruck in Gegenwart von kolloidalem Platin bei 25° (SKITA, BERENDT, *B.* 52, 1528). — Riecht nach Coniin. Kp: 151,5—151,9° (korr.); D_4^{20}: 0,8543; n_D^{20}: 1,4550 (SK., *B.* 56, 1015).

b) cis-Form. *B.* s. bei der trans-Form. — Riecht durchdringend ammoniakalisch. Kp: 153,3—153,7° (korr.); D^{20}: 0,8567; n_D^{20}: 1,4559 (SK.).

Cyclohexyl-[4-methyl-cyclohexyl]-amin, 4-Methyl-dicyclohexylamin $C_{13}H_{25}N = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot NH\cdot C_6H_{11}$. *B.* Durch Überleiten von 1-Methyl-cyclohexanol-(4) und Cyclohexylamin über Thoriumoxyd bei 320° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 153, 1207). — Kp: 270°.

Bis-[4-methyl-cyclohexyl]-amin, 4.4'-Dimethyl-dicyclohexylamin $C_{14}H_{27}N = (CH_3\cdot C_6H_{10})_2NH$.

a) Präparat von Sabatier, Mailhe. *B.* Neben 4-Methyl-cyclohexylamin durch Überleiten von 1-Methyl-cyclohexanol-(4) mit Ammoniak über Thoriumoxyd bei 290—320° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 153, 1206; M., *Ch. Z.* 34, 1202). — Kp: 268° (M.), 275° (geringe Zers.) (S., M.).

b) Präparat von Mailhe, Murat. *B.* Neben einer sehr geringen Menge 4-Methyl-cyclohexylamin und anderen Produkten durch Reduktion des Oxims des 1-Methyl-cyclohexanons-(4) mit Nickel und Wasserstoff bei 280° (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 9, 467). — Kp: 265° (teilweise Zers.).

c) Präparat von Skita, Berendt. *B.* Entsteht neben einer sehr geringen Menge 4-Methyl-cyclohexylamin bei der Reduktion von p-Toluidin in Essigsäure mit Wasserstoff unter 3 Atm. Überdruck in Gegenwart von kolloidalem Platin bei 52° in 2 stereoisomeren Formen, die sich mit Hilfe der Nitrosoverbindungen (s. u.) trennen lassen (SKITA, BERENDT, *B.* 52, 1529, 1530). — Kp: 274° (korr.); Kp_{10}: 133—135°. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 261°.

4 - Benzamino - 1 - methyl - cyclohexan, N-[4 - Methyl - cyclohexyl] - benzamid $C_{14}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$.

a) trans-Form. *B.* Durch Benzoylierung des trans-4-Methyl-cyclohexylamins (GUTT, *B.* **40**, 2067; SKITA, BERENDT, *B.* **52**, 1529). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 180° (korr.) (SK., B.), 180—181° (G.).

b) cis-Form. *B.* analog der trans-Form. — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 116° (SKITA, BERENDT, *B.* **52**, 1529). Ist in verd. Alkohol leichter löslich als die höherschmelzende Form.

N-Nitroso-bis-[4-methyl-cyclohexyl]-amin, Bis-[4-methyl-cyclohexyl]-nitrosamin $C_{14}H_{26}ON_2 = (CH_3 \cdot C_6H_{10})_2N \cdot NO$. *B.* Entsteht in 2 Formen bei Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf das Bis-[4-methyl-cyclohexyl]-amin-Präparat von SKITA, BERENDT (s. o., Präparat c) (SKITA, BERENDT, *B.* **52**, 1530). — Höherschmelzende Form. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 128—129°. — Niedrigerschmelzende Form. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 90—91°.

5. ***1¹-Amino-1-methyl-cyclohexan, [Cyclohexylmethyl]-amin, Hexahydrobenzylamin*** $C_7H_{15}N = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 12). B.* Durch Hydrieren von Benzylamin in Gegenwart von Nickel bei 170—180° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **153**, 162; M., *Ch. Z.* **34**, 1184). — Gibt mit Nitroprussidnatrium und Aceton eine intensiv rote Färbung (S., M.). — Carbonat. Blättchen (S., M.).

Cyclohexyl-hexahydrobenzyl-amin $C_{13}H_{25}N = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$. *B.* Bei der Reduktion von Benzylanilin in Essigsäure mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Platin unter 3 Atmosphären Überdruck bei Zimmertemperatur (SKITA, *B.* **48**, 1695). — Kp: 270°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton und Verseifung des Reaktionsproduktes mit konz. Salzsäure Hexahydrobenzaldehyd. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Äther + Alkohol). F: 305° (korr.).

5. Amine $C_8H_{17}N$.

1. ***Aminocyclooctan, Cyclooctylamin*** $C_8H_{17}N = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot NH_2$.

Dimethylamino-cyclooctan, Dimethylcyclooctylamin $C_{10}H_{21}N = C_8H_{15} \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 5-Dimethylamino-cycloocten-(1) mit Wasserstoff und Platinschwarz bei Zimmertemperatur (WILLSTÄTTER, WASER, *B.* **43**, 1179). — Narkotisch riechendes Öl. Kp_{760}: 216—217°; Kp_{11}: 86—86,5°. D_4^0: 0,900; D_4^{20}: 0,883. n_D^{20}: 1,4790. Schwer löslich in kaltem, noch weniger in heißem Wasser. — $2C_{10}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen und Nadeln. F: 183—184°.

Hydroxymethylat des Dimethylcyclooctylamins, Trimethyl-cyclooctyl-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{25}ON = C_8H_{15} \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck erhält man Cycloocten und Dimethylamino-cyclooctan (WILLSTÄTTER, WASER, *B.* **43**, 1180). — $C_{11}H_{24}N \cdot I$. Nadeln. F: 270—271° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Chloroform; 3 Tle. lösen sich in 2 Tln. kaltem Wasser.

2. ***1¹-Amino-1-äthyl-cyclohexan, α-Cyclohexyl-äthylamin, [α-Amino-äthyl]-cyclohexan*** $C_8H_{17}N = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Neben Hexahydroacetophenon bei der Reduktion des Nitrosochlorids des Äthylidencyclohexans (Ergw. Bd. V, S. 35) mit Zinkstaub und Essigsäure (WALLACH, *A.* **389**, 192). — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 218° (Zers.). Leicht löslich in Wasser.

3. ***1²-Amino-1-äthyl-cyclohexan, β-Cyclohexyl-äthylamin, [β-Amino-äthyl]-cyclohexan*** $C_8H_{17}N = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 13). B.* Durch Reduktion von salzsaurem β-Phenäthylamin in wäßr. Lösung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz bei Zimmertemperatur (WEINHAGEN, *Biochem. J.* **11**, 273). — Hydrochlorid. Krystallinische Masse (aus Alkohol + Äther). F: 252°. Leicht löslich in Wasser. Gibt mit MILLONS Reagens einen weißen Niederschlag. — Pikrat. Nadeln oder Platten (aus Wasser). F: 155—156°. — $C_8H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Platten (aus sehr verd. Salzsäure). F: 135—138°. — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). Wird bei 220° dunkel, zersetzt sich bei 255—257°.

4. ***1¹-Amino-1.2-dimethyl-cyclohexan, 1-Methyl-2-aminomethyl-cyclohexan, 2-Methyl-hexahydrobenzylamin*** $C_8H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion des Nitrils der „cis"-Hexahydro-o-toluylsäure mit Natrium und Alkohol auf dem Wasserbad (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] **12**, 370). — Nach Aprikosen riechende Flüssigkeit. Kp_{80}: 103—105°. D_4^{25}: 0,873. n_D^{25}: 1,451.

5. ***1¹-Amino-1.3-dimethyl-cyclohexan, 1-Methyl-3-aminomethyl-cyclohexan, 3-Methyl-hexahydrobenzylamin*** $C_8H_{17}N =$ $H_2C{<}{CH(CH_3) \cdot CH_2 \atop CH_2 \text{———} CH_2}{>}CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion des Nitrils der inakt. Hexahydro-m-toluylsäure mit Natrium und Alkohol auf dem Wasserbad (GRIGNARD, BELLET, *C. r.* **155**, 46; GR., B., COURTOT, *A. ch.* [9] **12**, 371). — Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp_{80}: 113—115°. D_4^{25}: 0,863. n_D^{25}: 1,469.

6. ***1¹-Amino-1.4-dimethyl-cyclohexan, 1-Methyl-4-aminomethyl-cyclohexan, 4-Methyl-hexahydrobenzylamin*** $C_8H_{17}N =$ $CH_3 \cdot HC{<}{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion des Nitrils der festen Hexahydro-p-toluylsäure mit Natrium und Alkohol auf dem Wasserbad (GRIGNARD, BELLET, *C. r.* **155**, 46; GR., B., COURTOT, *A. ch.* [9] **12**, 372). — Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp_{80}: 114—116°. D_4^{25}: 0,860. n_D^{25}: 1,460.

6. Amine $C_9H_{19}N$.

1. ***4¹-Amino-1-methyl-4-äthyl-cyclohexan, 1-Methyl-4-[α-amino-äthyl]-cyclohexan*** $C_9H_{19}N = CH_3 \cdot HC{<}{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Oxim des 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexans durch Reduktion (WALLACH, *C.* **1915** II, 828; *A.* **414**, 230). — Kp: 193—194°. — Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure 1-Methyl-4-[α-oxy-äthyl]-cyclohexan.

[α-(4-Methyl-cyclohexyl)-äthyl]-harnstoff $C_{10}H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 180—181° (WALLACH, *C.* **1915** II, 828; *A.* **414**, 230).

2. ***5-Amino-1.1.3-trimethyl-cyclohexan, Dihydroisophorylamin*** $C_9H_{19}N =$ $H_2C{<}{CH(CH_3) \cdot CH_2 \atop CH(NH_2) \cdot CH_2}{>}C(CH_3)_2$ *(S. 14)*. *B.* Aus dem Oxim des Isophorons bei der Reduktion mit Wasserstoff unter 4 Atmosphären Überdruck in Gegenwart von kolloidalem Palladium (SKITA, RITTER, *B.* **43**, 3397). — Kp: 178—181°.

3. ***1¹-Amino-1.3.5-trimethyl-cyclohexan, 1.3-Dimethyl-5-aminomethyl-cyclohexan, 3.5-Dimethyl-hexahydrobenzylamin*** $C_9H_{19}N =$ $H_2C{<}{CH(CH_3) \cdot CH_2 \atop CH(CH_3) \cdot CH_2}{>}CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Amid der 1.3-Dimethyl-cyclohexan-essigsäure-(5) durch Einw. von Brom und Alkali (WALLACH, *C.* **1915** II, 829; *A.* **414**, 232). — Bei nacheinanderfolgendem Behandeln des salzsauren Salzes mit Natriumnitrit, Chromsäure und Semicarbazid entsteht ein Semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3$. — Hydrochlorid. F: 240°.

Acetyl-Derivat, N-[3.5-Dimethyl-hexahydrobenzyl]-acetamid $C_{11}H_{21}ON = (CH_3)_2C_6H_9 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. F: 79° (WALLACH, *C.* **1915** II, 829; *A.* **414**, 232).

[3.5-Dimethyl-hexahydrobenzyl]-harnstoff $C_{10}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_9 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 154° (WALLACH, *C.* **1915** II, 829; *A.* **414**, 232).

4. ***1-Amino-1-methyl-3-isopropyl-cyclopentan, Fenchelylamin,*** Apofenchylamin $C_9H_{19}N = {(CH_3)_2CH \cdot HC \cdot CH_2 \atop H_2C \cdot CH_2}{>}C{<}{CH_3 \atop NH_2}$.

a) ***d-Fenchelylamin*** $C_9H_{19}N = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot NH_2$ *(S. 15)*. *B.* Durch Erhitzen von [d-Fenchelyl]-carbamidsäuremethylester mit alkoh. Kalilauge im Autoklaven auf 150° bis 160° (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *Bl.* [4] **7**, 686). — Kp: 173°; Kp_{18}: 68° (B., L.). — Beim Behandeln mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung erhält man Apofenchen (?) und linksdrehendes 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanol-(1) (WALLACH, *A.* **379**, 204; vgl. W., *A.* **388**, 61).

[d-Fenchelyl]-carbamidsäuremethylester $C_{11}H_{21}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Brom auf das Amid der rechtsdrehenden Fencholsäure in Natriummethylat-Lösung (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *Bl.* [4] **7**, 685). — Angenehm riechende

Flüssigkeit. Kp_{23}: 142°. D_4^0: 0,999. — Ist gegen wäßrige und gegen siedende alkoholische Kalilauge beständig; beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Autoklaven auf 150—160° entsteht d-Fenchelylamin.

[d-Fenchelyl]-harnstoff $C_{10}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 15). B.* Aus salzsaurem d-Fenchelylamin und Kaliumcyanat in Wasser (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *Bl.* [4] 7, 687). — Nadeln (aus Eisessig). F: 129—130°.

b) ***Fenchelylamin-Derivate von ungewisser sterischer Zugehörigkeit.***

Inakt. N.N'-Difenchelyl-harnstoff (Diapofenchylharnstoff) **vom Schmelzpunkt 162—163°** $C_{19}H_{36}ON_2 = [(CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot NH]_2CO$ *(S. 16). B.* Entsteht neben dem bei 148° schmelzenden inakt. N.N'-Difenchelyl-harnstoff (s. u.), wenn man inakt. Fencholsäureamid vom Schmelzpunkt 116° (Ergw. Bd. IX, S. 17) mit Brom und Kalilauge behandelt und das entstandene Produkt längere Zeit im Einschlußrohr auf 180° erhitzt (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *Bl.* [4] 7, 972), neben dem bei 136° schmelzenden inakt. N.N'-Difenchelyl-harnstoff (s. u.) bei analoger Behandlung des inakt. Fencholsäureamids vom Schmelzpunkt 108° (Ergw. Bd. IX, S. 17) (B., L.). — F: 161—162°.

Inakt. N.N'-Difenchelyl-harnstoff (Diapofenchylharnstoff) **vom Schmelzpunkt 148°** $C_{19}H_{36}ON_2 = [(CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot NH]_2CO$ *(S. 16). B.* s. im vorangehenden Artikel. — F: 148° (B., L., *Bl.* [4] 7, 972).

Inakt. N.N'-Difenchelyl-harnstoff (Diapofenchylharnstoff) **vom Schmelzpunkt 136°** $C_{19}H_{36}ON_2 = [(CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot NH]_2CO$. *B.* s. im vorletzten Artikel. — F: 136° (B., L., *Bl.* [4] 7, 973).

5. ***2-Amino-1-methyl-3-isopropyl-cyclopentan, 2-Methyl-5-isopropyl-cyclopentylamin*** $C_9H_{19}N = CH_3 \cdot HC\langle{CH(NH_2) \cdot CH \cdot CH(CH_3)_2 \atop CH_2 \text{———} CH_2}$. *B.* Aus 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentan-carbonsäure-(2)-amid beim Behandeln mit Brom und Kalilauge (WALLACH, *A.* **414**, 239).

2-Acetamino-1-methyl-3-isopropyl-cyclopentan $C_{11}H_{21}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. F: 132° (WALLACH, *A.* **414**, 240).

[2-Methyl-5-isopropyl-cyclopentyl]-harnstoff $C_{10}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 190° (WALLACH, *A.* **414**, 240). Schwer löslich.

6. ***2[1]-Amino-1.1.2.5-tetramethyl-cyclopentan, Dihydro-α-campholenamin*** $C_9H_{19}N = {H_2C \text{——} CH_2 \atop CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2}\rangle CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

N.N'-Bis-[dihydro-α-campholen]-harnstoff $C_{19}H_{36}ON_2 = [(CH_3)_3C_5H_6 \cdot CH_2 \cdot NH]_2CO$. *B.* Neben anderen Produkten bei Einw. von Brom und Kalilauge auf das Amid einer opt.-akt. Dihydro-α-campholensäure (Ergw. Bd. IX, S. 18) (WALLACH, Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 566). — F: 124°.

7. Amine $C_{10}H_{21}N$.

1. ***3-Amino-1.1.4-trimethyl-cycloheptan, Tetrahydroeucarvylamin*** $C_{10}H_{21}N = {CH_3 \cdot HC \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \atop H_2C \text{——} CH_2 \text{——} CH_2}\rangle C(CH_3)_2$ *(S. 18). B.* Aus dem Oxim des β-Dihydroeucarvons bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (WALLACH, *A.* **414**, 368). — Kp: 208,5°. D^{21}: 0,8680. n_D: 1,4665.

Trimethyl-tetrahydroeucarvyl-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{29}ON = (CH_3)_3C_7H_{10} \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{28}N \cdot I$. F: ca. 200° (WALLACH, *A.* **414**, 368).

Acetyl-tetrahydroeucarvylamin $C_{12}H_{23}ON = (CH_3)_3C_7H_{10} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Krystalle (aus Ligroin). F: 110,5° (WALLACH, *A.* **414**, 368).

Tetrahydroeucarvylharnstoff $C_{11}H_{22}ON_2 = (CH_3)_3C_7H_{10} \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 139° (WALLACH, *A.* **414**, 368).

2. ***2-Amino-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexan, 2-Amino-p-menthan, Hexahydrocarvacrylamin, Carvomenthylamin, Tetrahydrocarvylamin*** $C_{10}H_{21}N = CH_3 \cdot HC\langle{CH_2 \text{——} CH_2 \atop CH(NH_2) \cdot CH_2}\rangle CH \cdot CH(CH_3)_2$.

Derivat eines Tetrahydrocarvylamins unbekannter sterischer Zugehörigkeit.

2-Amino-1-methyl-4-[α-chlor-isopropyl]-cyclohexan, Chlortetrahydrocarvylamin $C_{10}H_{20}NCl = CH_3 \cdot C_6H_9(NH_2) \cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von rechtsdrehendem Dihydrocarvylamin (MORRELL, *B.* 44, 2561; vgl. a. WALLACH, *A.* 275, 123). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Öl. Kp_{12}: 119—121° (geringe Zersetzung). — Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck findet starke Zersetzung statt. Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Pyridin im Einschlußrohr auf 140—145° erhält man α- und β-Dihydroterpenylamin (S. 125); bei 80° entsteht vorwiegend α-Dihydroterpenylamin. — $C_{10}H_{20}NCl + HCl$. Nadeln. F: 205°. Sehr leicht löslich. Spaltet beim Aufbewahren über Kaliumhydroxyd im Vakuum Chlorwasserstoff ab.

3. ***3-Amino-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexan, 3-Amino-p-menthan, Menthylamin*** $C_{10}H_{21}N = CH_3 \cdot HC{<}{CH_2 \cdot CH(NH_2) \atop CH_2 \text{——} CH_2}{>}CH \cdot CH(CH_3)_2$.

a) ***l-Menthylamin*** $C_{10}H_{21}N = CH_3 \cdot HC{<}{CH_2 \cdot CH(NH_2) \atop CH_2 \text{——} CH_2}{>}CH \cdot CH(CH_3)_2$ (*S. 19* und *S. 26*). *B.* Ein l-Menthylamin (Kp: 212°) dessen sterische Einheitlichkeit ungewiß ist, entsteht neben Di-l-menthyl-amin beim Überleiten von [l-Menthon]-oxim mit Wasserstoff über Nickel bei 280° (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 9, 467). — Dichte D_4^t zwischen 17° (0,8567) und 133° (0,7657): KENYON, PICKARD, *Soc.* 107, 62. α_D^t zwischen 19° (—34,20°) und 137° (—33,58°) (l = 10 cm) und Rotationsdispersion zwischen 19° und 137°: K., P. — Hydrochlorid. $[\alpha]_D^{19,7}$: —36,20° (in Wasser; c = 4,8) (TSCHUGAJEW, GLEBKO, *B.* 46, 2758); $[\alpha]_D$: —36,29° (in Wasser; p = 5), —45,72° (in Chloroform; p = 5) (K., P., *Soc.* 107, 55). Rotationsdispersion in Wasser: TSCH., GL.; K., P.; in Chloroform: K., P. — $C_{10}H_{21}N + HClO_3$. Nadeln. F: 168° (DATTA, CHOUDHURY, *Am. Soc.* 38, 1083). — $C_{10}H_{21}N + H_3PO_4$. Prismen (CLARKE, *Soc.* 105, 545). — Ferrocyanid $4C_{10}H_{21}N + H_4Fe(CN)_6 + C_2H_6O$. Schwach grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich in der Hitze, ohne zu schmelzen (BRIGGS, *Soc.* 99, 1029). Der Krystallalkohol entweicht bei 60°. $[\alpha]_D^{14}$: —42,4° (in Alkohol; c = 1); die Drehung nimmt bei Zusatz einer geringen Menge Säure ab. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser. — Über ein zweites, nicht einheitliches Ferrocyanid vgl. BR., *Soc.* 99, 1029; 117, 1029. — Salz des Phenyl-β-naphthyl-phosphats s. Ergw. Bd. VI, S. 314. — Salz der rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(3) s. Ergw. Bd. IX, S. 27. — Salz der rechtsdrehenden 3-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1) s. Ergw. Bd. IX, S. 27. — Salz der d-Weinsäure $2C_{10}H_{21}N + C_4H_6O_6$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Wird bei 190° dunkel; F: 198° (PATTERSON, PATTERSON, *Soc.* 107, 150). $[\alpha]_D^{22,6}$: —12,59° (in Methanol; c = 1,3). — Salz der l-Weinsäure $2C_{10}H_{21}N + C_4H_6O_6$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 194° (P., P., *Soc.* 107, 150). $[\alpha]_D^{20,7}$: —42,01° (in Methanol; c = 1,3). Leicht löslich in Methanol und Alkohol. — Salz der Mesoweinsäure $2C_{10}H_{21}N + C_4H_6O_6$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 218° (P., P., *Soc.* 107, 151). $[\alpha]_D^{22}$: —32,07° (in Methanol; c = 1,3). — Salz der p-Toluolsulfonsäure. F: 203° (CHALLENGER, KIPPING, *Soc.* 97, 773).

Di-l-menthyl-amin $C_{20}H_{39}N = (C_{10}H_{19})_2NH$. Sterische Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Entsteht neben l-Menthylamin beim Überleiten von [l-Menthon]-oxim mit Wasserstoff über Nickel bei 280° (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 9, 467). — Kp: 305°. — Hydrochlorid. F: 207° (Zers.).

N-Äthyl-N'-l-menthyl-benzamidin $C_{19}H_{30}N_2 = C_{10}H_{19} \cdot N{:}C(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_2H_5$ bezw. $C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot C(C_6H_5){:}N \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoyl-l-menthylamin durch aufeinanderfolgende Einw. von Phosphorpentachlorid und Äthylamin oder aus N-Äthyl-benzimidchlorid und l-Menthylamin (COHEN, MARSHALL, *Soc.* 97, 333). — F: 65—67°. $[\alpha]_D^{14}$: —112° (in Chloroform; c = 2,5). — Hydrochlorid. Sehr leicht löslich in Wasser. — Hydrojodid. Schwer löslich. — $2C_{19}H_{30}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln. F: 218°.

N.N-Diäthyl-N'-l-menthyl-benzamidin $C_{21}H_{34}N_2 = C_{10}H_{19} \cdot N{:}C(C_6H_5) \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von N-Äthyl-N'-l-menthyl-benzamidin mit Äthyljodid (COHEN, MARSHALL, *Soc.* 97, 333). Beim Behandeln von Benzoyl-l-menthyl-amin mit Phosphorpentachlorid in Petroläther und nachfolgenden Umsetzen mit Diäthylamin (C., M.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 31—32°. $[\alpha]_D^{14}$: —172° (in Chloroform; c = 1,9). — Hydrojodid. Nadeln (aus Wasser). F: 155°. — Chloroplatinat. F: 180°.

[l-Menthyl]-carbamidsäureäthylester, [l-Menthyl]-urethan $C_{13}H_{25}O_2N = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (*S. 21*). $[\alpha]_D$: —68,52° (in Chloroform; p = 5) (KENYON, PICKARD, *Soc.* 107, 55). Rotationsdispersion in Chloroform: K., P.

[l-Menthyl]-carbamidsäurepropylester $C_{14}H_{27}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ *(S. 21).* $[\alpha]_D$: —66,94° (in Chloroform; p = 5) (KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 55). Rotationsdispersion in Chloroform: K., P.

[l-Menthyl]-carbamidsäurebutylester $C_{15}H_{29}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ *(S. 21).* $[\alpha]_D$: —64,18° (in Chloroform; p = 5) (KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 55). Rotationsdispersion in Chloroform: K., P.

[l-Menthyl]-carbamidsäure-[d-sek.-butylester] $C_{15}H_{29}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus d-sek.-Butylalkohol und [l-Menthyl]-isocyanat (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 64). — F: 72°. $[\alpha]_D$: —55,78° (in Chloroform; c = 5).

[l-Menthyl]-carbamidsäure-[dl-sek.-butylester] $C_{15}H_{29}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dl-sek.-Butylalkohol und [l-Menthyl]-isocyanat (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 64). — Tafeln. F: 54°. $[\alpha]_D$: —63,6° (in Chloroform; c = 5).

[l-Menthyl]-carbamidsäureallylester $C_{14}H_{25}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ *(S. 21).* $[\alpha]_D$: —67,33° (in Alkohol; p = 5) (KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 55). Rotationsdispersion in Alkohol: K., P.

[l-Menthyl]-carbamidsäure-[l-menthylester] $C_{21}H_{39}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus [l-Menthyl]-kohlensäurechlorid und l-Menthylamin in Petroläther in Gegenwart von Natriumbicarbonat (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **101**, 118). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110—111° (P., L.). $[\alpha]_D$: —91,03° (in Alkohol; c = 2,5) (P., L.), —90,02° (in Chloroform; p = 5) (KENYON, P., *Soc.* **107**, 56). Rotationsdispersion in Chloroform: K., P.

[l-Menthyl]-carbamidsäure-m-tolylester $C_{18}H_{27}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 22).* $[\alpha]_D$: —56,14° (in Chloroform; p = 5) (KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 56). Rotationsdispersion in Chloroform: K., P.

[l-Menthyl]-carbamidsäure-p-tolylester $C_{18}H_{27}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 22).* $[\alpha]_D$: —56,49° (in Chloroform; p = 5) (KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 55). Rotationsdispersion in Chloroform: K., P.

[l-Menthyl]-carbamidsäure-[2.4-dimethyl-phenylester] $C_{19}H_{29}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ *(S. 22).* $[\alpha]_D$: —53,91° (in Chloroform; p = 5) (KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 56). Rotationsdispersion in Chloroform: K., P.

[l-Menthyl]-carbamidsäure-α-naphthylester $C_{21}H_{27}O_2N = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$ *(S. 23).* $[\alpha]_D$: —48,66° (in Alkohol; p = 5) (KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 58). Rotationsdispersion in Alkohol: K., P.

Bis-l-menthylaminoformyl-d-weinsäurediäthylester, Bis-l-menthylcarbaminyl-d-weinsäurediäthylester $C_{30}H_{52}O_8N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_{19})\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_{19})\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 23).* $[\alpha]_D^{20}$: —74,34° (in Aceton; c = 7,8) (TSCHUGAJEW, GLEBKO, *B.* **46**, 2760). Rotationsdispersion in Aceton: TSCH., GL.

Bis-l-menthylaminoformyl-l-weinsäurediäthylester, Bis-l-menthylcarbaminyl-l-weinsäurediäthylester $C_{30}H_{52}O_8N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_{19})\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_{19})\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus l-Weinsäure-diäthylester und l-Menthyl-isocyanat beim Kochen mit Benzol und etwas Natrium (TSCHUGAJEW, GLEBKO, *B.* **46**, 2760). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 168°. $[\alpha]_D^{20}$: —38,76° (in Aceton; c = 6,5). Rotationsdispersion in Aceton: TSCH., GL.

Bis-l-menthylaminoformyl-mesoweinsäurediäthylester, Bis-l-menthylcarbaminyl-mesoweinsäurediäthylester $C_{30}H_{52}O_8N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_{19})\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_{19})\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Mesoweinsäurediäthylester und l-Menthyl-isocyanat in Benzol bei Gegenwart von etwas Natrium bei Zimmertemperatur (TSCHUGAJEW, GLEBKO, *B.* **46**, 2760). — Krystalle (aus Hexan + wenig Aceton). $[\alpha]_D^{20}$: —57,78° (in Aceton; c = 7,8). Rotationsdispersion in Aceton: TSCH., GL. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

N.N′-Di-l-menthyl-harnstoff $C_{21}H_{40}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 24).* $[\alpha]_D$: —91,26° (in Chloroform; p = 5) (KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 55). Rotationsdispersion in Chloroform: K., P.

N-d-[β-Oxy-γ.γ-dimethoxy-propyl]-N′-[l-menthyl]-harnstoff $C_{16}H_{32}O_4N_2 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben N-l-[β-oxy-γ.γ-dimethoxy-propyl]-N′-[l-menthyl]-harnstoff beim Kochen von inakt. α-Oxy-β-amino-propionaldehyd-dimethylacetal mit [l-Menthyl]-isocyanat in Äther (WOHL, MOMBER, *B.* **47**, 3352). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 149°. $[\alpha]_D^{19}$: —36,9° (in Alkohol; c = 4,4). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, weniger löslich in kaltem Essigester und Äther, unlöslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge im Einschlußrohr auf 160° entsteht rechtsdrehendes α-Oxy-β-amino-propionaldehyddimethylacetal.

N-l-[β-Oxy-γ.γ-dimethoxy-propyl]-N'-[l-menthyl]-harnstoff $C_{16}H_{32}O_4N_2$ = $C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Äther). F: 69° (WOHL, MOMBER, *B.* **47**, 3351). $[\alpha]_D^{19}$: —72,8° (in Alkohol; c = 4,6). — Beim Erhitzen mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge im Einschlußrohr auf 160° entsteht linksdrehendes α-Oxy-β-amino-propionaldehyddimethylacetal.

[l-Menthyl]-isocyanat $C_{11}H_{19}ON = C_{10}H_{19}\cdot N:CO$ *(S. 25).* $D_4^{18,4}$: 0,9355 (TSCHUGAJEW, GLEBKO, *B.* **46**, 2758). $[\alpha]_D^{18,4}$: —59,26°; Rotationsdispersion: TSCH., GL.

Phosphorsäure-phenylester-β-naphthylester-[l-menthyl-amid] $C_{26}H_{32}O_3NP$ = $C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot PO(O\cdot C_6H_5)(O\cdot C_{10}H_7)$. *B.* Wird in 2 stereoisomeren Formen erhalten beim Kochen von Phosphorsäure-phenylester-β-naphthylester-chlorid mit l-Menthylamin in Äther (KIPPING, CHALLENGER, *Soc.* **99**, 633).

a) Stärker linksdrehende Form. Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 135—136°. $[\alpha]_D$: —37,2° (in Methanol; c = 2,3). Sehr wenig löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. Ist ziemlich beständig gegen Alkalien.

b) Schwächer linksdrehende Form. Nadeln (aus Methanol). F: 94—96°. $[\alpha]_D$: —29,1° (in Methanol; c = 1,5). Leicht löslich in siedendem Petroläther.

b) ***dl-Menthylamin*** $C_{10}H_{21}N = CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH(NH_2) \atop CH_2 —— CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$ [1]). *B.* Durch Reduktion von [dl-Menthon]-oxim (WALLACH, *A.* **397**, 218). — Kp: 208°. — Hydrochlorid. Schmilzt oberhalb 250°. Sehr schwer löslich in Äther.

Benzal-dl-menthylamin [1]) $C_{17}H_{25}N = C_{10}H_{19}\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. F: 141—142° (WALLACH, *A.* **397**, 218).

[dl-Menthyl]-harnstoff [1]) $C_{11}H_{22}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 151—152° (WALLACH, *A.* **397**, 218).

4. ***1-[α-Amino-äthyl]-3-isopropyl-cyclopentan*** $C_{10}H_{21}N$ = $(CH_3)_2CH\cdot HC{\cdot}CH_2 / H_2C\cdot CH_2 {>} CH\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$. Vgl. hierzu das im *Hptw. Bd. XII, S. 31* als „Amin $C_{10}H_{21}N$ aus Isocampheroxim" beschriebene Präparat von SPICA (*G.* **31** II, 287). — *B.* Durch Reduktion von Isocampheroxim in Alkohol mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, *A.* **392**, 74). Durch Reduktion von Dihydropinolonoxim (nicht näher beschrieben) mit Natrium und Alkohol (W.). — Wurde nur in Form des Harnstoff-Derivates (s. u.) isoliert.

1-[α-Ureido-äthyl]-3-isopropyl-cyclopentan $C_{11}H_{22}ON_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_8\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(vgl. S. 31).* *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Behandeln mit Kaliumcyanat (W., *A.* **392**, 74). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 186° [2]).

5. ***Opt.-akt. 1¹-Amino-1.1-dimethyl-3-isopropyl-cyclopentan, 1-Methyl-1-aminomethyl-3-isopropyl-cyclopentan*** $C_{10}H_{21}N$ = $(CH_3)_2CH\cdot HC{\cdot}CH_2 / H_2C\cdot CH_2 {>} C(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion des Nitrils der rechtsdrehenden Fencholsäure mit Natrium und Alkohol (WALLACH, *A.* **379**, 199). — Kp: 204°. D^{20}: 0,8500. n_D^{20}: 1,4545. — Zieht aus der Luft außerordentlich rasch Kohlendioxyd an. Beim Behandeln mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung erhält man die Verbindung $C_{10}H_{18}$ (s. u.) und die Verbindung $C_{10}H_{20}O$ (s. u.) neben anderen Produkten. — Hydrochlorid. Krystallinisch. F: 172—173°.

Verbindung $C_{10}H_{18}$. *B.* s. o. — Kp: 175—176° (W., *A.* **379**, 203). D^{20}: 0,824. n_D^{20}: 1,4571. α_D: +32°13' (l = 10 cm).

Verbindung $C_{10}H_{20}O$. *B.* s. o. — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 212—214° (W., *A.* **379**, 201). D^{18}: 0,903. n_D^{18}: 1,4603. — Verhalten gegen Chromschwefelsäure: W.

[1]) Da in dem als Ausgangsmaterial verwendeten Menthonoxim nach READ, COOK, SHANNON (*Soc.* **1926**, 2225; vgl. a. R., C., *Soc.* **127**, 2782) wahrscheinlich ein Gemisch von dl-Menthonoxim und dl-Isomenthonoxim vorlag, ist die Einheitlichkeit dieses Amins und die Zugehörigkeit seiner Derivate fraglich (R., C., SH.).

[2]) Vgl. den abweichenden Schmelzpunkt im *Hptw.*

1¹-Benzamino-1.1-dimethyl-3-isopropyl-cyclopentan $C_{17}H_{25}ON$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1¹-Amino-1.1-dimethyl-3-isopropyl-cyclopentan und Benzoylchlorid in Natronlauge (WALLACH, *A.* 379, 200). — F: 81—82°.

N-[d-Fenchelyl]-N'-[(1-methyl-3-isopropyl-cyclopentyl)-methyl]-harnstoff $C_{20}H_{38}ON_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 1¹-Amino-1.1-dimethyl-3-isopropyl-cyclopentan mit [d-Fenchelyl]-isocyanat (WALLACH, *A.* 379, 200). — Krystalle (aus Eisessig + Alkohol). F: 127—128°.

6. ***5-Amino-1.2-dimethyl-3-isopropyl-cyclopentan (?), Thujamenthylamin*** $C_{10}H_{21}N$ = $\begin{matrix} H_2N \cdot HC \text{———} CH_2 \\ CH_3 \cdot HC \cdot CH(CH_3) \end{matrix} \!\!>\! CH \cdot CH(CH_3)_2$ (?).

a) ***α-Thujamenthylamin*** $C_{10}H_{21}N$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_5H_6(CH_3)_2 \cdot NH_2$ *(S. 30)*. Die im *Hptw.* als Thujamenthylamin bezeichnete Verbindung wird jetzt α-Thujamenthylamin genannt (WALLACH, *A.* 408, 163, 168). — Kp: 196—197°. — Beim Behandeln des salzsauren Salzes mit Natriumnitrit in sehr verd. Essigsäure erhält man α-Thujamenthol und ein Thujamenthen(?). — Hydrochlorid. F: 187°.

Trimethyl-α-thujamenthyl-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{29}ON$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_5H_6(CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus α-Thujamenthylamin und Methyljodid in überschüssiger Natronlauge (WALLACH, Terpene u. Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 154; W., *A.* 408, 168). — $C_{13}H_{28}N \cdot I$. F: 199—200°.

Acetyl-α-thujamenthylamin $C_{12}H_{23}ON$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_5H_6(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 30)*. F: 129—130° (WALLACH, *A.* 408, 168).

Benzoyl-α-thujamenthylamin $C_{17}H_{25}ON$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_5H_6(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 31)*. F: 106—107° (WALLACH, *A.* 408, 168).

[α-Thujamenthyl]-harnstoff $C_{11}H_{22}ON_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_5H_6(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 31)*. F: 205° (WALLACH, *A.* 408, 168).

b) ***β-Thujamenthylamin*** $C_{10}H_{21}N$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_5H_6(CH_3)_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von β-Thujamenthonoxim mit Natrium und Alkohol (WALLACH, *A.* 408, 174). — Kp: 206,5°. D^{19}: 0,8550. n_D: 1,4571. Absorbiert viel stärker Kohlendioxyd aus der Luft als α-Thujamenthylamin. — Verhalten gegen Chromsäure: W. Beim Behandeln des salzsauren Salzes mit Natriumnitrit in sehr verd. Essigsäure entsteht tert.-Thujamenthol (Ergw. Bd. VI, S. 31). — Hydrochlorid. Schmilzt oberhalb 230°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Trimethyl-β-thujamenthyl-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{29}ON$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_5H_6(CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{28}N \cdot I$. F: 230° (WALLACH, *A.* 408, 175).

Acetyl-β-thujamenthylamin $C_{12}H_{23}ON$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_5H_6(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Krystalle (aus Methanol). Schmilzt bei 96°, nach dem Trocknen bei höherer Temperatur bei 115—116° (WALLACH, *A.* 408, 175).

Benzoyl-β-thujamenthylamin $C_{17}H_{25}ON$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_5H_6(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 112° (WALLACH, *A.* 408, 175). Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

[β-Thujamenthyl]-harnstoff $C_{11}H_{22}ON_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_5H_6(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 214° (WALLACH, *A.* 408, 175).

8. **Tridekanaphthenylamin** $C_{13}H_{27}N$ = $C_{13}H_{25} \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Tridekanaphthensäurenitril (Ergw. Bd. IX, S. 21) mit Natrium und Alkohol (v. KOZICKI, v. PILAT, *C.* 1916 I, 1145). — Gelbe Flüssigkeit. Raucht in Gegenwart von Salzsäure und zieht aus der Luft Kohlendioxyd an. — Oxalat $2C_{13}H_{27}N + C_2H_2O_4$. Krystallpulver. F: 162° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Äther.

Acetyl-Derivat $C_{15}H_{29}ON$ = $C_{13}H_{25} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Rötlichgelbes Öl (v. KOZICKI, v. PILAT, *C.* 1916 I, 1145).

2. Monoamine $C_nH_{2n-1}N$.

1. **3-Amino-cyclohexen-(1)** $C_6H_{11}N$ = $H_2C\!<\!\begin{matrix} CH{=}CH \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!CH \cdot NH_2$.

3-Dimethylamino-cyclohexen-(1) $C_8H_{15}N$ = $C_6H_9 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1.2-Dibrom-cyclohexan mit überschüssigem Dimethylamin und Benzol im Einschlußrohr auf 110—115° (WILLSTÄTTER, HATT, *B.* 45, 1467). — Farbloses, narkotisch riechendes Öl.

Kp_{783}: 160,5—162,5°; Kp_{80}: 89—91,5°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, noch weniger in heißem Wasser. — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. F: 185° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Trimethyl-[cyclohexen-(2)-yl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{19}ON = C_6H_9 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht beim Erhitzen von 1.2-Dibrom-cyclohexan in Alkohol mit Trimethylamin im Rohr auf ca. 80° (HARRIES, *B.* **45**, 811). — Die freie Base zerfällt beim Erhitzen in Trimethylamin und Cyclohexadien-(1.3) (HARR.; WILLSTÄTTER, HATT, *B.* **45**, 1468). Das Bromid entfärbt sehr verd. Kaliumpermanganat-Lösung sofort (HARR.). — Bromid $C_9H_{18}N \cdot Br$. Wurde nicht ganz rein erhalten. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 181° (HARR.). — Jodid $C_9H_{18}N \cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 173—174° (W., HATT, *B.* **45**, 1467). Sehr leicht löslich in Chloroform und Wasser, sehr wenig in Aceton.

2. 4-Amino-1-methyl-cyclohexen-(2) oder 5-Amino-1-methyl-cyclohexen-(3) $C_7H_{13}N = CH_3 \cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=CH}{CH_2 \cdot CH_2}>CH \cdot NH_2$ oder $CH_3 \cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH(NH_2)}{CH_2 \text{———} CH}>CH$.

Trimethyl-[4-methyl-cyclohexen-(2)-yl]-ammoniumhydroxyd oder Trimethyl-[3-methyl-cyclohexen-(5)-yl]-ammoniumhydroxyd oder Gemisch beider $C_{10}H_{21}ON = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht beim Erhitzen von inakt. 3.4-Dibrom-1-methyl-cyclohexan mit Trimethylamin und Alkohol im Einschlußrohr auf 95° (HARRIES, *A.* **395**, 254). — Die freie Base liefert bei der trocknen Destillation 1-Methyl-cyclohexadien-(2.4). Die wäßr. Lösung des Bromids entfärbt verd. Kaliumpermanganat-Lösung, aber nicht Bromlösung. — Bromid $C_{10}H_{20}N \cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 166—167°. Leicht löslich in Wasser.

3. 5-Amino-cycloocten-(1), [Cycloocten-(4)-yl]-amin $C_8H_{15}N = HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH \cdot CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2}>CH \cdot NH_2$.

5-Dimethylamino-cycloocten-(1), Dimethyl-[cycloocten-(4)-yl]-amin, Δ^4-des-Dimethylgranatanin $C_{10}H_{19}N = C_8H_{13} \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 35)*. Kp_{760}: 210—210,5° (korr.); Kp_{19}: 95° (korr.); Kp_9: 80° (korr.) (WILLSTÄTTER, WASER, *B.* **43**, 1179). D_4^0: 0,910. — Liefert bei Reduktion mit Wasserstoff und Platinschwarz bei Zimmertemperatur Dimethylaminocyclooctan. — Hydrojodid. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 32,3 Tle. — Pikrat. F: 165,5° bis 166°. Sehr leicht löslich in heißem Chloroform und Aceton, schwer löslich in Alkohol und Wasser.

4. 5-Amino-2.2-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan, Amino-camphenilan, Camphenylamin $C_9H_{17}N$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{l} H_2C—CH—C(CH_3)_2 \\ \quad\;\; | \quad\; CH_2 \quad | \\ H_2N \cdot HC—CH—CH_2 \end{array}$$

Ist vermutlich nicht sterisch einheitlich. — *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-2.2-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan mit Zinn und Salzsäure (NAMETKIN, CHUCHRIKOWA, Ж. **47**, 431; *A.* **438**, 197). — Krystalle. F: 10—14°. Kp_{760}: 189—189,5°. D_4^{20}: 0,9278. n_D^{20}: 1,4822.

Benzoyl-Derivat $C_{16}H_{21}ON = (CH_3)_2C_7H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Schmilzt nach mehrfachem Umkrystallisieren aus verd. Methanol bei 141—143° (NAMETKIN, CHUCHRIKOWA, Ж. **47**, 431; *A.* **438**, 197).

5. Amine $C_{10}H_{19}N$.

1. ***6-Amino-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexen-(1), 6-Amino-p-menthen-(1)*** $C_{10}H_{19}N = CH_3 \cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(NH_2) \cdot CH_2}{CH \text{———} CH_2}>CH \cdot CH(CH_3)_2$.

6-Amino-1-methyl-4-[α-chlor-isopropyl]-cyclohexen-(1), Chlordihydrocarvylamin $C_{10}H_{18}NCl = CH_3 \cdot C_6H_7(NH_2) \cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei längerem Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von d-α-Carvylamin in Äther (HARRIES, MORRELL, *A.* **410**, 80). — Farblose, schwach riechende Flüssigkeit. — Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen mit Pyridin auf 100° ein opt.-akt. Gemisch ungesättigter Amine. — $C_{10}H_{18}NCl + HCl$. Wurde nicht ganz rein erhalten. Krystalle (aus Äther). F: ca. 145°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser.

2. ***2-Amino-1-methyl-4-isopropyliden-cyclohexan, 2-Amino-p-menthen-(4(8)), Dihydroterpenylamin*** $C_{10}H_{19}N = CH_3 \cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(NH_2) \cdot CH_2}{CH_2 \text{———} CH_2}>C:C(CH_3)_2$.

a) Gemisch aus α- und β-Form. Beide Formen lagern sich sehr leicht ineinander um und lassen sich durch fraktionierte Destillation nur unvollständig trennen (MORRELL,

B. **44**, 2562). — *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von salzsaurem Chlortetrahydrocarvylamin (S. 121) mit Pyridin im Einschlußrohr auf 140—145° (M., *B.* **44**, 2561). — Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{16}: 96—100°; $D_{16,5}^{16,5}$: 0,8909; $n_\alpha^{16,5}$: 1,4891; $n_D^{16,5}$: 1,4928; $n_\gamma^{16,5}$: 1,5075. Optisch inaktiv (M.). Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an (M.). — Das Phosphat des Dihydroterpenylamins liefert beim Erhitzen im Vakuum α-Terpinen und p-Menthadien-(2.4?) (HARRIES, M., *A.* **410**, 74). — Pikrat $C_{10}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. F: ca. 176°.

b) α-Form. *B.* Entsteht vorwiegend beim Erwärmen von Chlortetrahydrocarvylamin mit Pyridin auf 80° (M., *B.* **44**, 2562 Anm.). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Kp_{15}: 96° bis 97°. — Bleibt beim Erhitzen mit Pyridin auf 220° unverändert. — Die Salze sind leichter löslich als die der β-Form.

c) β-Form. Wurde nicht ganz rein erhalten. Kp_{16}: 100—101° (M., *B.* **44**, 2564). — Beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Pyridin erhält man das Benzoyl-Derivat der β-Form neben kleineren Mengen des Benzoyl-Derivats der α-Form (M., *B.* **44**, 2562). — Die Salze der β-Form sind viel schwerer löslich als die der α-Form. — $C_{10}H_{19}N + HCl$. Tafeln. F: 235° (Zers.). — Nitrat. Tafeln (aus Wasser). F: 179°. — Pikrat. Goldgelbe Nadeln. F: 195°.

Benzoyl-α-dihydroterpenylamin $C_{17}H_{23}ON = CH_3 \cdot C_6H_8[:C(CH_3)_2] \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Dihydroterpenylamin und Benzoylchlorid in Pyridin (MORRELL, *B.* **44**, 2563). — Nadeln (aus Alkohol). F: 219° (M.). — Liefert bei der Oxydation mit Ozon in Eisessig Aceton und die höherschmelzende Form des 2-Benzamino-1-methyl-cyclohexanons-(4) (M.; HARRIES, M., *A.* **410**, 72).

Benzoyl-β-dihydroterpenylamin $C_{17}H_{23}ON = CH_3 \cdot C_6H_8[:C(CH_3)_2] \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Dihydroterpenylamin und Benzoylchlorid in Pyridin (MORRELL, *B.* **44**, 2565). — — Tafeln (aus Alkohol). F: 178—179° (M.). — Liefert bei der Oxydation mit Ozon in Eisessig die niedrigerschmelzende Form des 2-Benzamino-1-methyl-cyclohexanons-(4) (HARRIES, M., *A.* **410**, 74).

3. ***2-Amino-1-methyl-4-isopropenyl-cyclohexan, 2-Amino-p-menthen-(8(9)), Dihydrocarvylamin*** $C_{10}H_{19}N = CH_3 \cdot HC \langle {}^{CH_2 \text{———} CH_2}_{CH(NH_2) \cdot CH_2} \rangle CH \cdot C \langle {}^{CH_2}_{CH_3}$.
Rechtsdrehende Form [1]) *(S. 39)*. Geht in äther. Lösung beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in salzsaures Chlortetrahydrocarvylamin (S. 121) über (MORRELL, *B.* **44**, 2560; vgl. a. WALLACH, *A.* **275**, 123). Liefert beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure eine Verbindung $C_{11}H_{19}ON$ (Formyldihydroterpenylamin?; F: 152—153°) (HARRIES, SMITH, *A.* **410**, 84). Beim Erhitzen mit Ameisensäureäthylester im Einschlußrohr auf 125° entsteht Formyl-dihydrocarvylamin (H., SM.). Beim Erhitzen mit Oxalsäurediäthylester auf 135° erhält man Äthoxalyl-dihydrocarvylamin und geringere Mengen Oxalyl-bis-dihydrocarvylamin (H., SM., *A.* **410**, 88).

Formyl-dihydrocarvylamin $C_{11}H_{19}ON = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Aus Dihydrocarvylamin und Ameisensäureäthylester beim Erhitzen im Einschlußrohr auf 125° (HARRIES, SMITH, *A.* **410**, 85). — Öl. Kp_{15}: 179—180°. D_{15}^{15}: 0,9934. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Ozon in Eisessig 2-Formylamino-1-methyl-4-acetyl-cyclohexan.

Acetyl-dihydrocarvylamin $C_{12}H_{21}ON = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(vgl. S. 39)*. F: 131° bis 132° (HARRIES, SMITH, *A.* **410**, 83). — Liefert bei der Oxydation mit Ozon in Eisessig 2-Acetamino-1-methyl-4-acetyl-cyclohexan.

Benzoyl-dihydrocarvylamin $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(vgl. S. 39)*. Liefert bei der Oxydation mit Ozon in Eisessig 2-Benzamino-1-methyl-4-acetyl-cyclohexan (MORRELL, *B.* **44**, 2565; HARRIES, M., *A.* **410**, 71).

Äthoxalyl-dihydrocarvylamin $C_{14}H_{23}O_3N = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben geringeren Mengen Oxalyl-bis-dihydrocarvylamin aus Dihydrocarvylamin beim Erhitzen mit Oxalsäurediäthylester auf 135° (HARRIES, SMITH, *A.* **410**, 88). — Nadeln (aus Ligroin). F: 94°. Kp_{15}: 195—210°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Essigester, schwer in Ligroin. — Liefert bei der Oxydation mit Ozon in Eisessig 2-Äthoxalylamino-1-methyl-4-acetyl-cyclohexan.

N.N'-Bis-dihydrocarvyl-oxamid, Oxalyl-bis-dihydrocarvylamin $C_{22}H_{36}O_2N_2 = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Benzol). F: 250° (HARRIES, SMITH, *A.* **410**, 88). Löslich in Benzol und Ligroin, schwer löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, unlöslich in Äther.

Carbäthoxy-dihydrocarvylamin $C_{13}H_{23}O_2N = C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dihydrocarvylamin, Chlorameisensäureäthylester und Kaliumcarbonat in Äther auf dem

[1]) Aus d-Carvoxim (vgl. MORRELL, Dissertation [Kiel 1912], S. 24).

Wasserbad (HARRIES, SMITH, *A.* **410**, 90). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser und Petroläther. — Liefert bei der Oxydation mit Ozon in Eisessig 2-Carbäthoxyamino-1-methyl-4-acetyl-cyclohexan.

4. ***3^2-Amino-1-methyl-3-tert.-butyl-cyclopenten-(1 oder 5), α-Fencholenamin*** $C_{10}H_{19}N$ = $\frac{H_2C\cdot CH_2}{CH_3\cdot C{=}CH}{>}CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ oder $\frac{HC\cdot CH_2}{CH_3\cdot C\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 40). B.* {Beim Erwärmen von 25 g rechtsdrehendem α-Fenchonitril ... vgl. W., *A.* **263**, 138}; vgl. ferner WALLACH, *A.* **414**, 227).

5. ***5-Amino-1.2-dimethyl-3-isopropyl-cyclopenten-(1), Isothujylamin*** $C_{10}H_{19}N$ = $\frac{(CH_3)_2CH\cdot HC{-}C(CH_3)}{H_2C\cdot CH(NH_2)}{>}C\cdot CH_3$ *(S. 40).* Die Einheitlichkeit des im *Hptw.* beschriebenen Isothujylamins ist fraglich (WALLACH, *A.* **408**, 173 Anm. 2). — Eine Verbindung, der vermutlich die Konstitution des Isothujylamins zukommt, entsteht neben anderen Produkten bei der Reduktion von Isothujonoxim mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol oder bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (W., *A.* **408**, 172).

Benzoyl-isothujylamin (?) $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(vgl. S. 40).* F: 147° bis 148° (WALLACH, *A.* **408**, 173). — Über das Präparat des *Hptw.* vgl. W., *A.* **408**, 173 Anm. 2.

Isothujylharnstoff (?) $C_{11}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(vgl. S. 40).* F: 160° (WALLACH, *A.* **408**, 173). — Über das Präparat des *Hptw.* vgl. W., *A.* **408**, 173 Anm. 2.

6. ***5^2-Amino-1.1.2-trimethyl-5-äthyl-cyclopenten-(2), β-[2.2.3-Trimethyl-cyclopenten-(3)-yl]-äthylamin, α-Camphylamin*** $C_{10}H_{19}N$ = $\frac{HC{-}CH_2}{CH_3\cdot C\cdot C(CH_3)_2}{>}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. Rechtsdrehende Form *(S. 40).* Kp: 202—204°; D^{20}: 0,8688; $[\alpha]_D^{20}$: +3,83°; Rotationsdispersion: POPE, READ, *Soc.* **103**, 452.

3-[d-α-Camphylimino-methyl]-d-campher bezw. **3-[d-α-Camphylamino-methylen]-d-campher** $C_{21}H_{33}ON$ = $C_{10}H_{17}\cdot N{:}CH\cdot HC{<}^{OC}{>}C_8H_{14}$ bezw. $C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CH{:}C{<}^{OC}{>}C_8H_{14}$. *B.* Aus d-α-Camphylamin in verd. Essigsäure und 3-Oxymethylen-d-campher in Alkohol auf dem Wasserbad (POPE, READ, *Soc.* **103**, 453). — Nadeln (aus Aceton). F: 155—158°. $[\alpha]_D^{20}$: +197° (in Alkohol nach 1 Stde.; c = 0,3). Zeigt Mutarotation; die Drehung nimmt in alkoh. Lösung langsam ab. Rotationsdispersion in Alkohol: P., R. Fast unlöslich in Petroläther.

3-[d-α-Camphylimino-methyl]-l-campher bezw. **3-[d-α-Camphylamino-methylen]-l-campher** $C_{21}H_{33}ON$ = $C_{10}H_{17}\cdot N{:}CH\cdot HC{<}^{OC}{>}C_8H_{14}$ bezw. $C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CH{:}C{<}^{OC}{>}C_8H_{14}$. *B.* Aus d-α-Camphylamin in verd. Essigsäure und 3-Oxymethylen-l-campher in Alkohol auf dem Wasserbad (POPE, READ, *Soc.* **103**, 453). — Nadeln oder Prismen (aus Aceton). F: ca. 140°. $[\alpha]_D^{20}$: —235° (in Alkohol nach 1 Stde.; c = 0,3). Zeigt Mutarotation; die Drehung nimmt in alkoh. Lösung langsam ab. Rotationsdispersion in Alkohol: P., R.

[2.4-Dioxy-benzal]-α-camphylamin $C_{17}H_{23}O_2N = C_{10}H_{17}\cdot N{:}CH\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus 2.4-Dioxy-benzaldehyd und α-Camphylamin in Alkohol (SENIER, GALLAGHER, *Soc.* **113**, 29, 35). — Schwach grüngelbe Nadeln (aus Alkohol). Ist schwach thermotrop. F: 133° (korr.). Die Lösung in Essigsäure ist farblos; die anderen Lösungen zeigen Dichroismus (S., G., *Soc.* **113**, 29).

7. ***2-Amino-1.3.3-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan, Fenchylamin*** $C_{10}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{ccc} H_2C & - C(CH_3)\cdot & CH\cdot NH_2 \\ | & CH_2 & | \\ H_2C & - CH - & C(CH_3)_2 \end{array}$$

Linksdrehendes Fenchylamin *(S. 44).* $C_{10}H_{19}N + HCl$. $[\alpha]_D^{20,8}$: —4,80° (in Wasser; c = 10); Rotationsdispersion in Wasser: TSCHUGAJEW, GLEBKO, *B.* **46**, 2758.

Bis-[fenchylaminoformyl]-d-weinsäurediäthylester, Bis-[fenchylcarbaminyl]-d-weinsäurediäthylester $C_{30}H_{48}O_8N_2 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus d-Weinsäurediäthylester und rechtsdrehendem Fenchylisocyanat

in Benzol bei Gegenwart einer geringen Menge Natrium auf dem Wasserbad (TSCHUGAJEW, GLEBKO, *B.* 46, 2761). — Krystalle (aus Hexan + Aceton). F: 132°. $[\alpha]_D^{21}$: —35,29° (in Aceton; c = 5,6), —45,40° (in Chloroform; c = 4,2). Rotationsdispersion in Aceton und Chloroform: TSCH., GL.

Bis-[fenchylaminoformyl]-l-weinsäure-diäthylester, Bis-[fenchylcarbaminyl]-l-weinsäurediäthylester $C_{30}H_{48}O_8N_2 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Krystalle (aus Hexan + Aceton). F: 131° (TSCHUGAJEW, GLEBKO, *B.* 46, 2761). $[\alpha]_D^{21}$: +7,80° (in Aceton; c = 4,8), +1,91° (in Chloroform; c = 3,4). Rotationsdispersion in Aceton und Chloroform: TSCH., GL.

Bis-[fenchylaminoformyl]-mesoweinsäurediäthylester, Bis-[fenchylcarbaminyl]-mesoweinsäurediäthylester $C_{30}H_{48}O_8N_2 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Analog den beiden vorangehenden Verbindungen. — Krystalle (aus Hexan + Aceton). F: 154° (TSCHUGAJEW, GLEBKO, *B.* 46, 2762). $[\alpha]_D^{21}$: —14,35° (in Aceton; c = 5,2), —20,63° (in Chloroform; c = 3,6). Rotationsdispersion in Aceton und Chloroform: TSCH., GL.

Rechtsdrehendes Fenchylisocyanat $C_{11}H_{17}ON = C_{10}H_{17}\cdot N:CO$. *B.* Aus dem salzsauren Salz des linksdrehenden Fenchylamins und Phosgen in Toluol im Rohr bei 140—150° (TSCHUGAJEW, GLEBKO, *B.* 46, 2759). — $D_4^{19,7}$: 0,9860. $[\alpha]_D^{19,7}$: +19,47°. Rotationsdispersion: TSCH., GL.

8. ***2-Amino-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan, 2-Amino-camphan*** $C_{10}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel.

H_2C—$C(CH_3)$—$CH\cdot NH_2$ | $C(CH_3)_2$ | H_2C—CH——CH_2

a) ***Bornylamin*** $C_{10}H_{19}N$.

α) ***d-Bornylamin, d(+)-Bornylamin,*** im *Hptw.* Bornylamin genannt, $C_{10}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel (*S. 45*). *B.* Zur Trennung von d-Bornylamin und d-Neobornylamin kondensiert man das bei der Reduktion von [d-Campher]-oxim erhaltene Gemisch mit 3-Oxymethylen-[d-campher] und trennt die Kondensationsprodukte (s. u.) durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton, in dem das aus d-Neobornylamin erhaltene Produkt sehr leicht löslich ist; aus den Kondensationsprodukten gewinnt man durch Einw. von Brom in heißer alkoholischer Lösung die Hydrobromide der beiden Amine (POPE, READ, *Soc.* 103, 455). — $C_{10}H_{19}N + HBr$. Prismen (aus Alkohol + Äther). $[\alpha]_D^{20}$: +17,6° (in Wasser; c = 1—2,5), +18,9° (in Alkohol; c = 4,9), +26,0° (in Chloroform; c = 0,7). Rotationsdispersion in Wasser, Alkohol und Chloroform: P., R. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, leicht in Aceton. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{10}H_{19}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 225° (P., R., *Soc.* 97, 994). $[\alpha]_D$: +81,0° (in Alkohol; c = 0,8), +67,3° (in Wasser; c = 0,8). Schwer löslich in Wasser.

H_2C—$C(CH_3)$—$CH\cdot NH_2$ | $C(CH_3)_2$ | H_2C—CH——CH_2

3-[d-Bornylimino-methyl]-d-campher bezw. 3-[d-Bornylamino-methylen]-d-campher $C_{21}H_{33}ON = C_{10}H_{17}\cdot N:CH\cdot HC{<}^{OC}_{}{>}C_8H_{14}$ bezw. $C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CH:C{<}^{OC}_{}{>}C_8H_{14}$. *B.* Aus d-Bornylamin in Essigsäure und 3-Oxymethylen-d-campher in Alkohol (POPE, READ, *Soc.* 103, 455). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 230°. Zeigt Mutarotation. $[\alpha]_D^{20}$: +330° (Endwert nach 48 Stdn. in Alkohol; c = 0,3); $[\alpha]_{546}^{20}$: +396° (nach 30 Min.), +410° (Endwert nach 48 Stdn. in Alkohol; c = 0,3). Rotationsdispersion in Alkohol: P., R. Fast unlöslich in Aceton. — Beim Behandeln mit Brom in warmem Alkohol erhält man 3-Brom-3-formyl-d-campher und das Hydrobromid des d-Bornylamins.

Benzoyl-d-bornylamin $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (*S. 48*). $[\alpha]_D^{20}$: —21,6° (in Alkohol; c = 4) (POPE, READ, *Soc.* 103, 457). Rotationsdispersion in Alkohol: P., R.

Bernsteinsäure-methylester-[d-bornylamid] $C_{15}H_{25}O_3N = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Bernsteinsäuremonomethylester durch nacheinanderfolgende Umsetzung mit Phosphorpentachlorid und d-Bornylamin in Äther (COHEN, MARSHALL, WOODMAN, *Soc.* 107, 890). — Tafeln (aus Petroläther). F: 80—81°. $[\alpha]_D^{20}$: —32,4° (in Alkohol; c = 2,9).

Bernsteinsäure-bis-d-bornylamid $C_{24}H_{40}O_2N_2 = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus Bernsteinsäure-methylester-d-bornylamid und d-Bornylamin beim Erhitzen (COHEN, MARSHALL, WOODMAN, *Soc.* 107, 891). — Nadeln (aus Alkohol). F: 231—232°. $[\alpha]_D^{20}$: —37,2° (in Alkohol; c = 2,8).

β) *l-Bornylamin* $C_{10}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von [l-Campher]-oxim mit Natrium und siedendem Amylalkohol (COHEN, MARSHALL, *Soc.* 97, 329).

$H_2C—C(CH_3)—CH·NH_2$
$\quad | \quad C(CH_3)_2 \quad |$
$H_2C—CH——CH_2$

N-[d-Bornyl]-N′-[l-bornyl]-benzamidin $C_{27}H_{40}N_2$ = $C_{10}H_{17}·NH·C(C_6H_5):N·C_{10}H_{17}$. B. Man behandelt Benzoyl-d-bornylamin bezw. Benzoyl-l-bornylamin (erhalten durch Benzoylieren von l-Bornylamin) in Petroläther mit Phosphorpentachlorid und setzt das entstandene Produkt mit l-Bornylamin bezw. d-Bornylamin um (COHEN, MARSHALL, *Soc.* 97, 334). — Prismen (aus Alkohol). F: 93—94°. Optisch inaktiv. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). F: 297°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Hydrojodid. Krystalle (aus Alkohol). F: 262°. Unlöslich in Wasser. — Sulfat. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 138°. — Chloroplatinat. F: 215°. — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure. Krystalle (aus Petroläther). F: 205—206°. $[\alpha]_D^{16}$: +16,2° (in Alkohol; c = 4,2).

N(oder N′)-Äthyl-N-[d-bornyl]-N′-[l-bornyl]-benzamidin $C_{29}H_{44}N_2 = C_{10}H_{17}·N(C_2H_5)·C(C_6H_5):N·C_{10}H_{17}$. B. Beim Erwärmen von N-[d-Bornyl]-N′-[l-bornyl]-benzamidin mit Äthyljodid in Petroläther im Einschlußrohr auf 100° (COHEN, MARSHALL, *Soc.* 97, 335). — F: 93—94°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). F: 298°. — Hydrojodid. Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 257—258°. — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure. Krystalle. F: 204—206°. $[\alpha]_D^{16}$: +16,1° (in Alkohol; c = 4).

Bernsteinsäure-[d-bornylamid]-[l-bornylamid] $C_{24}H_{40}O_2N_2 = C_{10}H_{17}·NH·CO·CH_2·CH_2·CO·NH·C_{10}H_{17}$. B. Beim Erhitzen von Bernsteinsäure-methylester-[d-bornylamid] mit l-Bornylamin in Petroläther im Einschlußrohr auf 170° (COHEN, MARSHALL, WOODMAN, *Soc.* 107, 890). — Nadeln (aus Alkohol). F: 242—243°.

Racemische Verbindung aus Bernsteinsäure-bis-d-bornylamid und Bernsteinsäure-bis-l-bornylamid $C_{24}H_{40}O_2N_2 = C_{10}H_{17}·NH·CO·CH_2·CH_2·CO·NH·C_{10}H_{17}$. B. Aus je 1 Mol Bernsteinsäure-bis-d-bornylamid und Bernsteinsäure-bis-l-bornylamid (erhalten durch Erhitzen von Bernsteinsäure-methylester-l-bornylamid mit l-Bornylamin) in siedendem Alkohol (C., M., W., *Soc.* 107, 891). — Nadeln (aus Alkohol). F: 245—246°. Viel weniger löslich als Bernsteinsäure-bis-d(bezw. l)-bornylamid.

Ein optisch-inaktives Bernsteinsäure-bis-bornylamid, dessen sterische Einheitlichkeit fraglich ist, wird erhalten beim Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid mit dl-Bornylamin auf 180° (C., M., W., *Soc.* 107, 891). — Nadeln (aus Alkohol). F: 242—245°.

Methylbernsteinsäure-methylester-[l-bornylamid] $C_{16}H_{27}O_3N = C_{10}H_{17}·NH·CO·CH(CH_3)·CH_2·CO_2·CH_3$ oder $C_{10}H_{17}·NH·CO·CH_2·CH(CH_3)·CO_2·CH_3$. B. Aus Methylbernsteinsäure-methylester-chlorid und l-Bornylamin (COHEN, MARSHALL, WOODMAN, *Soc.* 107, 891). — Krystalle. D^{20} (flüssig): 1,0686. $[\alpha]_D^{20}$ (flüssig): +17,9°.

Methylbernsteinsäure-[d-bornylamid]-[l-bornylamid] $C_{25}H_{42}O_2N_2 = C_{10}H_{17}·NH·CO·CH(CH_3)·CH_2·CO·NH·C_{10}H_{17}$. B. Aus Methylbernsteinsäure-methylester-[l-bornylamid] beim Erhitzen mit d-Bornylamin (COHEN, MARSHALL, WOODMAN, *Soc.* 107, 891). — Nadeln (aus Essigester). F: 229—230°. $[\alpha]_D^{19}$: —3,4° (in Alkohol; c = 1,6).

b) ***d-Neobornylamin, d(—)-Neobornylamin***, im *Hptw.* Neobornylamin genannt, $C_{10}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel (*S. 50*). Trennung von d-Bornylamin s. S. 128. — $C_{10}H_{19}N$ + HBr. Optisch nicht rein erhalten. Krystalle (aus Alkohol + Äther). $[\alpha]_D^{20}$: —31,4° (in Wasser; c = 2,5), —33,0° (in Alkohol; c = 1,5), —37,3° (in Chloroform; c = 0,7); Rotationsdispersion in Wasser, Alkohol und Chloroform: POPE, READ, *Soc.* 103, 459. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, löslich in Aceton.

$H_2C—C(CH_3)—CH·NH_2$
$\quad | \quad C(CH_3)_2 \quad |$
$H_2C—CH——CH_2$

3-[Neobornylimino-methyl]-d-campher bezw. 3-[Neobornylamino-methylen]-d-campher $C_{21}H_{33}ON$ = $C_{10}H_{17}·N:CH·HC<\overset{OC}{}>C_8H_{14}$ bezw. $C_{10}H_{17}·NH·CH:C<\overset{OC}{}>C_8H_{14}$. B. Aus d-Neobornylamin in Essigsäure und 3-Oxymethylen-d-campher in Alkohol (POPE, READ, *Soc.* 103, 459). — Gelbliche Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 212°. Zeigt Mutarotation. $[\alpha]_D^{20}$: —82,5° (nach 1 Stde.), —78,0° (nach 48 Stdn.; in Alkohol; c = 0,3). Rotationsdispersion in Alkohol: P., R. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Petroläther. — Beim Behandeln mit Brom in Alkohol entsteht d-Neobornylamin-hydrobromid.

9. ***1¹-Amino-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan, ω-Amino-camphan*** $C_{10}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. B. Entsteht als Nebenprodukt bei der Reduktion von „2-Brom-apocamphanhydroximsäurebromid“ (Ergw. Bd. IX, S. 38) mit

$H_2C—C(CH_2·NH_2)·CH_2$
$\quad | \quad C(CH_3)_2 \quad |$
$H_2C—CH——CH_2$

Zinkstaub und Salzsäure in Eisessig (LIPP, *A.* **402**, 362). — Hydrochlorid. Prismen (aus Alkohol + Äther). Schmilzt nicht bis 280°. — $2C_{10}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellorangefarbene Blättchen.

10. ***2-Amino-2.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan, Aminoisobornylan*** $C_{10}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-2.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan mit Zinn und Salzsäure (NAMETKIN, Ж. **47**, 1605; *A.* **440**, 68). — Kp_{756}: 199—199,5°. D_4^{20}: 0,9171. n_D^{20}: 1,4800. $[\alpha]_D$: —6,24° (in Alkohol; p = 11). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

H_2C—CH——$C(CH_3)\cdot NH_2$ | $C(CH_3)_2$ | H_2C—CH——CH_2

Benzoyl-Derivat $C_{17}H_{23}ON = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus verd. Methanol). F: 134—135° (NAMETKIN, Ж. **47**, 1605; *A.* **440**, 68).

3. Monoamine $C_nH_{2n-3}N$.

1. **5-Amino-cyclohexadien-(1.3), 1.2-Dihydro-anilin(?)** C_6H_9N = $HC{<}^{CH:CH}_{CH\cdot CH_2}{>}CH\cdot NH_2$(?). *B.* Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, entsteht neben anderen Produkten bei der Destillation von Ovalbumin unter 20—22 mm Druck (PICTET, CRAMER, *Helv.* **2**, 191). — Farblose, widerlich riechende Flüssigkeit. Kp: ca. 175°. Flüchtig mit Wasserdampf. — Beim Behandeln mit salpetriger Säure wird Stickstoff entwickelt. Acetylderivat und Benzoylderivat konnten nicht krystallinisch erhalten werden. — Pikrat $C_6H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 185°.

2. Amine $C_8H_{13}N$.

1. ***1-Amino-cyclooctadien-(1.3)*** $C_8H_{13}N = H_2C{<}^{CH=CH-CH}_{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}{>}C\cdot NH_2$ ist desmotrop mit 4-Imino-cycloocten-(1).

1-Dimethylamino-cyclooctadien-(1.3?), β-des-Dimethylgranatenin $C_{10}H_{17}N = C_8H_{11}\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man destilliert das Hydroxymethylat des N-Methyl-granatenins (Syst. No. 3048) unter gewöhnlichem Druck (WILLSTÄTTER, WASER, *B.* **44**, 3434). Durch Destillation von α-des-Dimethylgranatenin (s. u.) unter gewöhnlichem Druck (W., W., *B.* **44**, 3433). — Farbloses, unangenehm riechendes Öl. Kp_{720}: 218—220°. D_4^0: 0,973; D_4^{20}: 0,959. Sehr wenig löslich in Wasser; löst sehr geringe Mengen Wasser. — Färbt sich an der Luft braun und verharzt. Beim Behandeln mit Salzsäure erhält man Granatal (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 49), Dimethylamin und eine weitere Base. Zersetzt sich bei der Einw. von Methyljodid unter Bildung von Tetramethylammoniumjodid.

2. ***5-Amino-cyclooctadien-(1.3)*** $C_8H_{13}N = HC{<}^{CH—CH=CH}_{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot NH_2$.

5-Dimethylamino-cyclooctadien-(1.3?), α-des-Dimethylgranatenin $C_{10}H_{17}N = C_8H_{11}\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man destilliert das Hydroxymethylat des N-Methyl-granatenins (Syst. No. 3048) unter 10 mm Druck (WILLSTÄTTER, WASER, *B.* **44**, 3432). — Farbloses Öl von schwachem Geruch. Kp_8: 71—71,5° (korr.). D_4^{20}: 0,910; D_4^0: 0,925. Löst geringe Mengen Wasser; schwer löslich in kaltem Wasser; die Lösung trübt sich beim Erwärmen. — Lagert sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in β-des-Dimethylgranatenin (s. o.) um. Verhalten gegen Salzsäure: W., W. — $2C_8H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln. F: 168—169°. Zersetzt sich dicht oberhalb des Schmelzpunktes. Sehr wenig löslich in Alkohol; löslich in ca. 50 Tln. kaltem Wasser, in 9 Tln. siedendem Wasser.

Hydroxymethylat des α-des-Dimethylgranatenins $C_{11}H_{21}ON = C_8H_{11}\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. Gibt bei der Destillation im Vakuum bei 100—115° Cyclooctatrien und Trimethylamin (WILLSTÄTTER, WASER, *B.* **44**, 3435). — Jodid $C_{11}H_{20}N\cdot I$. Nadeln. F: 172—173° (Zers.). Sehr leicht löslich in Chloroform und kaltem Aceton, leicht in Methanol, Alkohol und heißem Wasser (W., W., *B.* **44**, 3433).

3. **6-Amino-1-methyl-4-isopropenyl-cyclohexen-(1), 6-Amino-p-menthadien-(1.8(9)), Carvylamin** $C_{10}H_{17}N = CH_3\cdot C{<}^{CH(NH_2)\cdot CH_2}_{CH——CH_2}{>}CH\cdot C{<}^{CH_2}_{CH_3}$.

d-α-Carvylamin *(S. 53)*. *B.* {Entsteht neben wechselnden Mengen ... G., *B.* **26**, 2084}; vgl. a. HARRIES, MORRELL, *A.* **410**, 77). — Ein Präparat, das geringe Mengen

d-β-Carvylamin enthielt, zeigte die folgenden Eigenschaften: $Kp_{12,5}$: 94—95°; Kp_{25}: 120°. D_{19}^{19}: 0,9168. n_{α}^{19}: 1,4947; n_{D}^{19}: 1,4982; n_{γ}^{19}: 1,5137. $[\alpha]_{D}^{19}$: 105,8°. — $C_{10}H_{17}N + HCl$. Pulver. Sintert bei 215°, schmilzt gegen 220°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Benzoyl-Derivat $C_{17}H_{21}ON = C_{10}H_{15}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 53)*. F: 174° (HARRIES, MORRELL, *A.* **410**, 79).

4. **„2.2-Dimethyl-norcamphan-3-spiro-cyclopropylamin“** $C_{11}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von „2.2-Dimethyl-norcamphan-3-spiro-cyclopropan-carbonsäureamid“ (Ergw. Bd. IX, S. 53) mit Natriumhypobromit-Lösung auf dem Wasserbad (BUCHNER, WEIGAND, *B.* **46**, 765). — $C_{11}H_{19}N + HCl$. Blättchen. Wird bei 220° braun, schmilzt bei 253° (Zers.). Färbt sich an der Luft gelb. — $C_{11}H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). Wird bei 120° dunkel, bei 158° schwarz und schmilzt bei 160°. Wird durch heißes Wasser zersetzt. — $2C_{11}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldglänzende Prismen (aus Salzsäure). Zersetzt sich bei 237°. Unlöslich in kaltem Wasser; wird durch heißes Wasser teilweise zersetzt. — **Pikrat** $C_{11}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 201°. Leicht löslich in Alkohol.

H₂C—CH—C(CH₃)₂ / CH₂ / CH₂ / H₂C—CH—C——CH·NH₂

5. **2-Amino-1-[cyclohexen-(1)-yl]-cyclohexan** oder **2-Amino-1-cyclohexyliden-cyclohexan** $C_{12}H_{21}N = H_2C<\frac{CH_2\cdot CH}{CH_2\cdot CH_2}>C\cdot HC<\frac{CH(NH_2)\cdot CH_2}{CH_2 \text{———} CH_2}>CH_2$ oder $H_2C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C:C<\frac{CH(NH_2)\cdot CH_2}{CH_2 \text{———} CH_2}>CH_2$. *B.* Durch Reduktion des Oxims des 1-[Cyclohexen-(1)-yl]-cyclohexanons-(2) oder 1-Cyclohexyliden-cyclohexanons-(2) (WALLACH, *A.* **381**, 100). — F: 33—35°. Mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtig. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat δ-[Δ^1-Tetrahydrobenzoyl]-n-valeriansäure. — $C_{12}H_{21}N + HCl$. Krystallpulver.

6. **Amin** $C_{15}H_{27}N = C_{15}H_{25}\cdot NH_2$ **aus β-Caryophyllen.** *B.* Durch Reduktion des blauen β-Caryophyllen-nitrosits (Ergw. Bd. V, S. 222) mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, MAYER, *B.* **44**, 3678). — Riecht ammoniakalisch. Kp_{13}: 148—150°. D^{20}: 0,9297; n_{D}^{20}: 1,5030. α_{D}^{20}: +13°.

4. Monoamine $C_nH_{2n-5}N$.

1. Aminobenzol, Anilin $C_6H_7N = C_6H_5\cdot NH_2$ *(S. 59)*.

Bildung und Darstellung.

B. Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen eines Acetylen-Wasserstoff-Gemisches mit Ammoniak auf 650° (R. MEYER, WESCHE, *B.* **50**, 434). In sehr geringer Menge beim Leiten von Benzol-Dampf und Ammoniak durch ein auf 700° erhitztes Porzellanrohr (WIBAUT, *B.* **50**, 544; R. MEYER, W. MEYER, *B.* **51**, 1584; vgl. R. M., TANZEN, *B.* **46**, 3198); in Gegenwart von Eisen, Nickel oder Kupfer entsteht Anilin aus Benzol und Ammoniak schon bei 500—550° (WI., *B.* **50**, 545). Neben Phenol und Diphenyläther beim Erhitzen von Chlorbenzol mit wäßr. Ammoniak auf 300° (K. H. MEYER, BERGIUS, *B.* **47**, 3158). In geringer Menge beim Leiten von Chlorbenzol und Ammoniak oder von Brombenzol und Ammoniak über Nickel bei 300° (WI., *C.* **1916** II, 380) und beim Erhitzen von Brombenzol mit gasförmigem Ammoniak unter hohem Druck bei Gegenwart von Ammoniumjodid und Aluminiumjodid (STÄHLER, *B.* **47**, 912). Aus Nitrosobenzol unter der Einw. gärender Hefe (NEUBERG, WELDE, *Bio. Z.* **67**, 22).

Neben anderen Verbindungen beim Überleiten von Nitrobenzol-Dampf über Bariumoxyd bei 225—230° (ZEREWITINOW, OSTROMYSSLENSKI, *B.* **44**, 2405). Bei der Elektrolyse von Nitrobenzol in wäßr. Emulsion zwischen Eisenelektroden ohne Diaphragma in Gegenwart von Ferrochlorid (SNOWDON, *J. phys. Chem.* **15**, 829) oder Natriumsulfat (FARNAU, *J. phys. Chem.* **16**, 249); hierbei erfolgt neben der elektrolytischen Reduktion eine Reduktion von Nitrobenzol durch Eisensalze (S.; F.). Untersuchungen über die Bildung von Anilin durch elektrolytische Reduktion von Nitrobenzol unter verschiedenen Bedingungen: OTIN, *Z. El. Ch.* **16**, 674; O., WÄSER, D. R. P. 235955; *C.* **1911** II, 240; *Frdl.* **10**, 130; Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 295841; *C.* **1917** I, 295; *Frdl.* **13**, 255. Durch Einw. von Wasserstoff auf Nitrobenzol in Gegenwart von kolloidalem Platin in verd. Alkohol (SKITA, W. A. MEYER,

B. **45**, 3588; NORD, *B.* **52**, 1709). Durch Erhitzen von Nitrobenzol mit Wasserstoff und Kohlendioxyd in Gegenwart von Eisenspänen und Wasser auf 330—350° unter hohem Druck (v. GIRSEWALD, D. R. P. 281100; *C.* **1915** I, 179; *Frdl.* **12**, 111). Durch Überleiten von Nitrobenzol-Dampf: im Gemisch mit Wasserstoff und Wasserdampf über Nickel bei 120° (Höchster Farbw., D. R. P. 282492; *C.* **1915** I, 585; *Frdl.* **12**, 115), im Gemisch mit Wasserstoff über Eisenoxyde bei Temperaturen oberhalb 210° (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D. R. P. 273322; *C.* **1914** I, 1792; *Frdl.* **12**, 113), über fein verteilte Gemische von Kupfer und Zinkoxyd oder von Kupfer und Eisen bei ca. 200° (BASF, D. R. P. 283449; *C.* **1915** I, 1032; *Frdl.* **12**, 114; vgl. D. R. P. 282568; *C.* **1915** I, 643; *Frdl.* **12**, 113) oder über fein verteiltes Silber oder Gold bei ca. 230—250° (BASF, D. R. P. 263396; *C.* **1913** II, 831; *Frdl.* **11**, 146). Bei der Reduktion von Nitrobenzol mit Natriumsulfid in siedender verdünnter Natronlauge (SNOWDON, *J. phys. Chem.* **15**, 842) oder mit Schwefelwasserstoff in NaSH-Lösung (GOLDSCHMIDT, LARSEN, *Ph. Ch.* **71**, 448). Durch Reduktion von Nitrobenzol mit schwammigem Kupfer in einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Natriumhypophosphit (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] **7**, 954). Durch Reduktion von Nitrobenzol mit metallischem Eisen und Ferrochlorid in wäßr. Lösung bei 100° (SN., *J. phys. Chem.* **15**, 833). Anilin-Ausbeuten bei der Reduktion von Nitrobenzol mit Ferrosulfat und Natronlauge unter verschiedenen Reaktionsbedingungen: ALLEN, *J. phys. Chem.* **16**, 135, 146; vgl. SN., *J. phys. Chem.* **15**, 842. Bei der Reduktion von Nitrobenzol mit Glucose in Gegenwart von Ferrisalzen in alkal. Lösung (BAUDISCH, *B.* **50**, 658). Aus Nitrobenzol durch Einw. gärender Hefe (NEUBERG, WELDE, *Bio. Z.* **60**, 474; vgl. POZZI-ESCOT, *C.* **1904** I, 1646).

Bei der Reduktion von 4-Brom-1-nitro-benzol mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium in alkoh. Ammoniak (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **51**, 582). Aus Azidobenzol bei der Einw. von Natriumarsenit oder von Kaliumcyanid + Natriumsulfid in alkal. Lösung (GUTMANN, *B.* **45**, 829) oder beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoh. Lösung (WOLFF, *A.* **394**, 33 Anm. 3). Beim Leiten von Cyclohexylamin über Nickel bei 350° (SABATIER, GAUDION, *C. r.* **165**, 309). Beim Erhitzen von 3-Chlor-anilin oder 4-Chlor-anilin mit Lithium auf 230°, von 4-Brom-acetanilid mit Lithium auf 210° und von 4-Chlor-anilin mit Calcium auf 155° und Zersetzen der Reaktionsprodukte mit Wasser (SPENCER, PRICE, *Soc.* **97**, 388). Aus Phenylhydroxylamin bei der Einw. gärender Hefe, neben Azobenzol (NEUBERG, WELDE, *Bio. Z.* **67**, 23). Aus Phenylhydrazin beim Erhitzen auf 300° im Autoklaven (WALTHER, *J. pr.* [2] **53**, 471), beim Sieden unter Atmosphärendruck (CHATTAWAY, ALDRIDGE, *Soc.* **99**, 406) und beim Leiten durch ein auf dunkle Rotglut erhitztes, mit Porzellanstücken gefülltes Glasrohr (CH., A.). Bei der thermischen Zersetzung der Verbindungen des Phenylhydrazins mit Cuprosalzen (STRUTHERS, *Chem. N.* **91**, 161; *C.* **1905** I, 1232; ARBUSOW, TICHWINSKI, *B.* **43**, 2295; Ж. **45**, 69), mit Zinkchlorid (REDDELIEN, *A.* **388**, 196) und mit Mercuricyanid (STR.). Bei der Einw. von 30%igem Wasserstoffperoxyd auf Phenylhydrazin (WALTON, LEWIS, *Am. Soc.* **38**, 635). Aus salzsaurem Phenylhydrazin bei der Einw. von Bacillus coli (SISLEY, PORCHER, PANISSET, *C. r.* **152**, 1795). Bei der Einw. von 4 Atomen Wasserstoff auf Azobenzol in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol (SKITA, MEYER, *B.* **45**, 3312).

Darst. Zur technischen Darstellung des Anilins vgl. F. ULLMANN, G. COHN in F. ULLMANNs Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. I [Berlin-Wien 1928], S. 465; S. P. SCHOTZ, Synthetic Organic Compounds [London 1925], S. 212. Über den Reaktionsverlauf bei der technischen Darstellung durch Reduktion mit Eisen und Salzsäure vgl. RAIKOW, *Z. ang. Ch.* **29**, 196. Isolierung von Anilin aus wäßr. Lösungen durch Extraktion mit Nitrobenzol: Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D. R. P. 282531; *C.* **1915** I, 585; *Frdl.* **12**, 116.

Physikalische Eigenschaften.

Mechanische und thermische Eigenschaften. F: —5,95° (ATKINS, WALLACE, *Soc.* **103**, 1469; KORNFELD, *M.* **36**, 874). E: —6,15° bis —6,2° (TIMMERMANS, *C.* **1911** I, 1669; **1911** II, 1015; **1914** I, 618), —6,18° (DRAPIER, *Bl. Acad. Belg.* **1911**, 628), —6,2° (KURNAKOW, KWJAT, *Ph. Ch.* **88**, 403), —6,4° (BRIDGMAN, *Phys. Rev.* [2] **3** [1914], 165), —6,5° (BRAMLEY, *Soc.* **109**, 481), —6,7° (KREMANN, BORJANOVICS, *M.* **37**, 69; KR., ZECHNER, *M.* **39**, 787). Schmelz- und Erstarrungspunkte unter Drucken bis 3000 kg/cm²: G. TAMMANN, Krystallisieren und Schmelzen [Leipzig 1903], S. 228; bis 12000 kg/cm² (+165,3°): BRI. — Kp_{760}: 184,40° (korr.) (TIMMERMANS, *C.* **1910** II, 442; **1911** II, 1015; **1914** I, 618; KOHNSTAMM, TI., *C.* **1911** I, 1342), 184,3° (BECKMANN, LIESCHE, *Ph. Ch.* **89**, 114). Dampfdrucke zwischen 131,5° (150 mm) und 181,2° (700 mm): BE., L. — D_4^0: 1,03895 (TI., *C.* **1910** II, 442; **1911** I, 1669), 1,03893 (TYRER, *Soc.* **105**, 2538), 1,03875 (DRAPIER, *Bl. Acad. Belg.* **1911**, 628). D_4^t zwischen 0° (1,0390) und 80° (0,9700): BRAMLEY, *Soc.* **109**, 23, 445; zwischen 0° und 86°: TY., *Soc.* **105**, 2543. D_4^{13}: 1,0312; D_4^{64}: 0,9854 (KREMANN, GUGL, MEINGAST, *M.* **35**, 1381); $D_4^{17,5}$: 1,02345; $D_4^{33,9}$: 1,00955; D_4^{54}: 0,99205; D_4^{74}: 0,97448 (SCHWERS, *J. Chim. phys.* **9**, 49); D_4^{20}: 1,0216 (BIRON, MORGULEWA, Ж. **45**, 1987; *C.* **1914** I, 1050); D_4^{25}: 1,0174 (HARTUNG, *Chem. N.* **116**, 273); D_4^{35}: 1,0088 (BI., NIKITIN, JACOBSON, Ж. **45**, 2004; *C.* **1914** I, 1052); D_4^{55}: 0,9913 (THOLE,

Soc. **103**, 320); D_4^{95}: 0,9554; D_4^{135}: 0,9284 (KURNAKOW, KROTKOW, OKSMAN, Ж. **47**, 584; *Z. anorg. Ch.* **135**, 95); D_4^{110}: 0,9430; D_4^{135}: 0,9288; D_4^{150}: 0,9052 (BRA., *Soc.* **109**, 21, 445). Volumzunahme beim Schmelzen unter gewöhnlichem Druck (0,0854 cm^3/g) und bei Drucken bis 12000 kg/cm^2: BRIDGMAN, *Phys. Rev.* [2] **3** [1914], 165. Isotherme Kompressibilität zwischen 0° ($41,3 \times 10^{-6}$ $Atm.^{-1}$) und 90° ($67,9 \times 10^{-6}$ $Atm.^{-1}$) zwischen 1 und 2 Atm.: TYRER, *Soc.* **105**, 2547; bei 40°: $51,2 \times 10^{-6}$ $Atm.^{-1}$ (KEYES, HILDEBRAND, *Am. Soc.* **39**, 2135). Adiabatische Kompressibilität zwischen 1 und 2 Atm. und zwischen 0° und 90°: TY.

Viscosität (in g/cmsec) zwischen 0° (0,1000) und 60° (0,01555): SSACHANOW, RJACHOWSKI, Ж. **46**, 87; *Ph. Ch.* **86**, 537; zwischen 0° (0,1005) und 80° (0,0110): BRAMLEY, *Soc.* **109**, 23; zwischen 10° (0,0630) und 110° (0,00709): BRA., *Soc.* **109**, 445; zwischen 19° (0,0446) und 35,5° (0,0266): DRAPIER, *Bl. Acad. Belg.* **1911**, 630; bei 25°: 0,0374 (DUNSTAN, HILDITCH, THOLE, *Soc.* **103**, 141), 0,0372 (TSAKALOTOS, *Bl.* [4] **11**, 285), 0,0370 (SS., PRSHEBOROWSKI, Ж. **47**, 853; *C.* **1916** I, 1006); bei 55°: 0,0171 (THOLE, *Soc.* **103**, 320); bei 95°: KURNAKOW, KROTKOW, OKSMAN, Ж. **47**, 584; *Z. anorg. Ch.* **135**, 95; bei 100°: KU., KWJAT, Ж. **46**, 1375; *C.* **1915** II, 462; bei 125°: KU., KR., O.; KU., KW.; BRA., *Soc.* **109**, 21; bei 130°: MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1012; bei 150°: BRA., *Soc.* **109**, 445. Zur Viscosität vgl. a. FAUST, TAMMANN, *Ph. Ch.* **71**, 53; F., *Ph. Ch.* **79**, 100, 102; KREMANN, GUGL, MEINGAST, *M.* **35**, 1381; KRE., BORJANOVICS, *M.* **37**, 71. — Oberflächenspannung zwischen 0° (45,4 dyn/cm) und 173,7° (25,4 dyn/cm): JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 144; zwischen 13,3° (42,5 dyn/cm) und 107,3° (34,5 dyn/cm): KRE., MEI., *M.* **35**, 1349. Capillarer Aufstieg von Anilin in Filtrierpapier: LUCAS, *C.* **1918** I, 570; II, 501. — Spezifische Wärme zwischen 21° und 65°: 0,495 cal/g (KRE., MEI., G., *M.* **35**, 1304). Spezifische Wärme bei 20° und 25°: HARTUNG, *Chem. N.* **116**, 300. Wärmeleitfähigkeit bei 0°: GOLDSCHMIDT, *C.* **1911** II, 344. Kryoskopische Konstante: ca. 6,36 (für 1 kg Lösungsmittel) (SSACHANOW, Ж. **48**, 368; *C.* **1924** I, 2409). Ebullioskopische Konstante: 3,69 (für 1 kg Lösungsmittel) (BECKMANN, LIESCHE, *Ph. Ch.* **89**, 115; vgl. a. B., *Ph. Ch.* **79**, 179).

Optische und elektrische Eigenschaften. $n_\alpha^{20,7}$: 1,5786; $n_D^{20,7}$: 1,58545; $n_\beta^{20,7}$: 1,6035 (COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] **28**, 214); n_D^{25}: 1,5842 (MULLER, GUERDJIKOW, *C. r.* **155**, 776). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum von flüssigem Anilin: PURVIS, *Soc.* **97**, 1556; BALY, TRYHORN, *Soc.* **107**, 1066; von Anilin-Dampf: P., *Soc.* **97**, 1547; KOCH, *C.* **1911** II, 858; WITTE, *C.* **1915** II, 223; von Anilin in Alkohol: P., *Soc.* **97**, 1553; in Alkohol, Eisessig und konz. Schwefelsäure: WALJASCHKO, DRUSHININ, Ж. **45**, 2017, 2046, 2051; *C.* **1914** I, 1937; vgl. a. S. 135. Quantitative Bestimmung der Lichtabsorption von Anilin in Alkohol: B., T., *Soc.* **107**, 1130. Absorption von Röntgenstrahlen durch Anilin: AURÉN, *C.* **1917** II, 519. Fluorescenzspektrum von Anilin in Alkohol, alkoh. Salzsäure und Natriumäthylat-Lösung: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 51; in Alkohol und Äther: DICKSON, *C.* **1912** I, 27. Phosphorescenzspektrum in Alkohol bei der Temperatur der flüssigen Luft: DE KOWALSKI, DE DZIERZBICKI, *C. r.* **151**, 945. Emissionsspektrum beim Durchgang einer elektrischen Entladung: STEAD, *C.* **1912** I, 199. — Dielektr.-Konst. für unendlich lange Wellen zwischen 0° (7,42) und 75° (5,86): RATZ, *Ph. Ch.* **19**, 107; für Wellen von 300 m: JOACHIM, *Ann. Phys.* [4] **60**, 588; für Wellen von 60 cm bei 19,3°: 7,3 (DOBROSSERDOW, Ж. **43**, 124; *C.* **1911** I, 955); für kürzere Wellen: MERCZYNG, *Ann. Phys.* [4] **33**, 15. Abhängigkeit der Dielektr.-Konst. vom Druck: RATZ, *Ph. Ch.* **19**, 111. Elektrische Doppelbrechung: LIPPMANN, *Z. El. Ch.* **17**, 15. Aufladung von Anilin beim Durchperlen von Gasen: COEHN, MOZER, *Ann. Phys.* [4] **43**, 1068. Elektrosmose: C., RAYDT, *Ann. Phys.* [4] **30**, 789. Photoelektrischer Effekt in Anilin-Dampf: SSERKOW, *C.* **1912** II, 2014. — Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **7**, 22; *A. ch.* [8] **19**, 30, 59. Magnetische Doppelbrechung: COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] **19**, 175; **28**, 215. Magnetische Rotation: MULLER, GUERDJIKOW, *C. r.* **154**, 509; **155**, 776.

Anilin als Lösungsmittel und in Mischung.

Kolloidchemisches Verhalten. Adsorption von Anilin an Quecksilber: LEWIS, *Ph. Ch.* **73**, 135. Wärmetönung bei der Adsorption an Floridin: GURWITSCH, Ж. **47**, 806; *C.* **1923** III, 585. Zerstäubung von Blei in Anilin beim Schütteln: G., Ж. **48**, 858; *C.* **1923** I, 1254. Kataphorese von wäßr. Anilin-Emulsionen: ELLIS, *Ph. Ch.* **78**, 343.

Mechanische und thermische Eigenschaften. Lösungsvermögen von Anilin für Xenon: v. ANTROPOFF, *Z. El. Ch.* **25**, 294; für Radiumemanation: RAMSTEDT, *C.* **1911** II, 1313; für Mercurijodid: PEARCE, FRY, *J. phys. Chem.* **18**, 673; für Anilinhydrochlorid: SIDGWICK, PICKFORD, WILSDON, *Soc.* **99**, 1130; von wäßr. Anilin-Lösungen für CO_2: FINDLAY, CREIGHTON, *Soc.* **97**, 555. Löslichkeit von Anilin in Wasser (g in 100 g Lösung) zwischen 13,8° (3,611) und 165° (63,6); kritische Lösungstemperatur des Systems mit Wasser: 168° (SID., P., WI., *Soc.* **99**, 1124; vgl. a. SID., *C.* **1910** I, 1828). 100 cm^3 Wasser lösen bei 18° 3,61 g Anilin (v. EULER, *Z. El. Ch.* **23**, 194). Löslichkeit von Anilin in wäßr. Ammoniak: MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 231; in 1n-Natriumchlorid-Lösung: v. EULER, *Z. El. Ch.* **23**, 195. Über

Löslichkeit von Anilin in den wäßr. Lösungen von Salzen verschiedener organischer Säuren vgl. NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 123—166; v. EU.; vgl. a. WIELAND, SORGE, *H.* **97**, 25. Erhöhung der Löslichkeit in Wasser durch Anilinhydrochlorid: SID., *C.* **1910** I, 1828; SID., P., WI.; durch Anilinhydrochlorid und Anilinnitrat: v. EU., *Z. El. Ch.* **23**, 194. — Untere kritische Lösungstemperatur im System mit Chlorwasserstoff: +10,5° (LEOPOLD, *Ph. Ch.* **71**, 64). Obere kritische Lösungstemperaturen der Systeme mit Pentan: 72°; mit Isopentan: 77° (CHAVANNE, SIMON, *C. r.* **168**, 1112, 1324); mit Hexan: 68,9° (KOHNSTAMM, TIMMERMANS, *C.* **1911** I, 1342; vgl. a. KEYES, HILDEBRAND, *Am. Soc.* **39**, 2129); mit Isohexan: 73,8°; mit Heptan: 70°; mit Isoheptan: 72,8°; mit Octan: 71,8°; mit Isooctan: 74°; mit Cyclopentan: 18° (CH., S.); mit Cyclohexan: 31,09° (KO., T.), 31,05° (TIMMERMANS, *C.* **1911** I, 1669); mit Methylcyclopentan: 35°; mit Methylcyclohexan: 41°; mit 1.2-Dimethyl-cyclohexan: 42,1°; mit 1.3-Dimethyl-cyclohexan: 49,7°; mit 1.4-Dimethyl-cyclohexan: 48° (CH., S.). Die kritische Lösungstemperatur des Systems mit Cyclohexan wird durch Druck erhöht (T.). Kritische Lösungstemperaturen von Systemen aus Anilin und Kohlenwasserstoff-Gemischen: CH., S., *C. r.* **169**, 70, 185. Verteilung von Wasserstoffperoxyd zwischen Wasser und Anilin: WALTON, LEWIS, *Am. Soc.* **38**, 636; von Anilinhydrochlorid zwischen Wasser und Anilin: SIDGWICK, PICKFORD, WILSDON, *Soc.* **99**, 1128. Über gegenseitige Löslichkeiten in den ternären Gemischen aus Anilin und Wasser + Methanol, Wasser + Alkohol, Wasser + Propylalkohol und Wasser + Petroleum vgl. HOLMES, *Soc.* **113**, 265, 270; im System Anilin-Glycerin-Wasser: KOLTHOFF, *C.* **1918** I, 190.

Krystallisationsgeschwindigkeit von Gemischen mit Triphenylmethan: PADOA, MERVINI, *G.* **41** I, 201. Thermische Analyse der Systeme mit Chlorwasserstoff (bezw. Anilinhydrochlorid) s. S. 140; mit Mercurisalzen vgl. S. 141. Anilin gibt mit Wasser ein bei —10° schmelzendes Eutektikum (ATKINS, WALLACE, *Soc.* **103**, 1470). Thermische Analyse der binären Systeme mit Chloroform (Eutektikum bei ca. 30 Mol.-% Anilin und ca. —72°): TSAKALOTOS, GUYE, *J. Chim. phys.* **8**, 348; mit Benzol (Eutektikum bei 67 Mol.-% Anilin und —33,5°): KREMANN, BORJANOVICS, *M.* **37**, 68; mit 1.3-Dinitro-benzol, Phenol, o-Chlor-phenol, 2.4-Dinitro-phenol, m-Kresol und Pyrogallol s. S. 143, 144; mit Benzoesäure (Eutektikum bei —9° und 97,5 Mol.-% Anilin; Umwandlungspunkt bei 56°): BASKOW, Ж. **45**, 1608; *C.* **1914** I, 134; mit Äthylacetat (Bildung instabiler Additionsverbindungen mit 1, $^1/_2$ und $^2/_3$ Mol Äthylacetat?): WROCZYNSKI, GUYE, *J. Chim. phys.* **8**, 209; mit Allylsenföl (bezw. mit N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoff): KURNAKOW, KWJAT, Ж. **46**, 1375; *Ph. Ch.* **88**, 403. Über thermische Analyse der ternären Systeme Anilin-m-Kresol-Benzol, Anilin-m-Kresol-Äthylacetat und Anilin-m-Kresol-Äthylalkohol vgl. KR., B., *M.* **37**, 64; über thermische Analyse der ternären Systeme Anilin-Nitrobenzol-1.3-Dinitro-benzol und Anilin-Nitrobenzol-2.4-Dinitro-phenol vgl. KR., GRASSER, *M.* **37**, 771. Kryoskopisches Verhalten von Wasser, Alkoholen und Gemischen aus Wasser und Alkoholen in Anilin: ATKINS, WALLACE, *Soc.* **103**, 1469; von Wasser, Pyridin und Wasser-Pyridin-Gemischen in Anilin: KORNFELD, *M.* **36**, 874; von Hexachloräthan, Dimethylpyron, Ammoniumjodid und Tetraäthylammoniumjodid in Anilin: SSACHANOW, Ж. **48**, 368; *C.* **1924** I, 2409. Kryoskopisches Verhalten von Anilin in Schwefel: BECKMANN, PLATZMANN, *Z. anorg. Ch.* **102**, 206; in Wasser und Benzol: PEDDLE, TURNER, *Soc.* **99**, 691; in Nitrobenzol: BÖESEKEN, VAN DER EERDEN, *R.* **33**, 314; in Heptachlorpropan: BÖE., BENEDICTUS, *R.* **37**, 123; in Chloressigsäure (α-Form): MAMELI, *G.* **39** II, 585. — Dampfdruck von Gemischen mit Hexan: KOHNSTAMM, TIMMERMANS, *C.* **1911** I, 1342; KEYES, HILDEBRAND, *Am. Soc.* **39**, 2133; mit Trimethyläthylen: KONOWALOW, *Ann. Phys.* [4] **10**, 377; mit Cyclohexan: KOH., T.

Volumenänderung beim Mischen von Anilin mit Hexan: KEYES, HILDEBRAND, *Am. Soc.* **39**, 2131; mit Nitrobenzol: KREMANN, MEINGAST, GUGL, *M.* **35**, 1283; mit Äther, Methanol und Tetrachlorkohlenstoff: HARTUNG, *Chem. N.* **116**, 298, 300, 310. Dichte (vgl. a. Dichte und Viscosität) von Gemischen mit Wasser: SCHWERS, *J. Chim. phys.* **9**, 49; WORLEY, *Soc.* **105**, 265; v. EULER, *Z. El. Ch.* **23**, 195; mit wäßr. Salzlösungen: v. EU.; mit Benzol: BIRON, MORGULEWA, Ж. **45**, 1990; *C.* **1914** I, 1050; mit Nitrobenzol: OSTROMYSSLENSKI, *B.* **44**, 272; BI., MO.; HERZ, *Ph. Ch.* **87**, 65; mit Toluol: HERZ; mit Propylalkohol: KR., MEI., G., *M.* **35**, 1291; KR., MEI., *M.* **35**, 1349; mit Phenol, m-Kresol und p-Kresol: BI., NIKITIN, JACOBSON, Ж. **45**, 2004; *C.* **1914** I, 1052; mit d-Weinsäurediäthylester: PATTERSON, STEVENSON, *Soc.* **101**, 245; mit Diphenylamin: HERZ; mit o-Toluidin: BI., MO. Kompressibilität von Gemischen mit Hexan: KEY., HI., *Am. Soc.* **39**, 2135. Dichte und Viscosität von binären Gemischen mit Antimontrichlorid: KURNAKOW, KROTKOW, OKSMAN, Ж. **47**, 584; *Z. anorg. Ch.* **135**, 95; mit Silbernitrat: SSACHANOW, PRSHEBOROWSKI, Ж. **47**, 853; *C.* **1916** I, 1006; mit Cyclohexan: DRAPIER, *Bl. Acad. Belg.* **1911**, 635; *C.* **1911** II, 1570; mit Benzol: KREMANN, BORJANOVICS, *M.* **37**, 74; mit Nitrobenzol: TSAKALOTOS, *Bl.* [4] **11**, 285; mit Propylalkohol: KR., GUGL, MEINGAST, *M.* **35**, 1381; mit Phenol: THOLE, MUSSELL, DUNSTAN, *Soc.* **103**, 1117; BRAMLEY, *Soc.* **109**, 20; mit Phenetol: BR., *Soc.* **109**, 23; mit o-Chlor-phenol: TH., M., D.; BR., *Soc.* **109**, 445; mit m- und p-Chlor-phenol und

p-Kresol: TH., M., D.; mit o-Nitro-phenol: BR., *Soc.* **109**, 457; mit Aceton: FAUST, *Ph. Ch.* **79**, 100; MATHEWS, COOKE, *J. phys. Chem.* **18**, 570. Dichte und Viscosität von binären Gemischen mit Ameisensäure: SCHLESINGER, MARTIN, *Am. Soc.* **36**, 1613; mit Eisessig: F.; TH., M., D., *Soc.* **103**, 1114; MATH., C., *J. phys. Chem.* **18**, 566; Ss., *Ph. Ch.* **83**, 133; mit Äthylacetat: WROCZYNSKI, GUYE, *J. Chim. phys.* **8**, 212; mit Amylacetat: THOLE, *Soc.* **103**, 320; mit Anilinhydrojodid: Ss.; mit Pyridin: F.; MATH., C.; Ss., PRSH.; von ternären Gemischen aus Anilin, Anilinhydrochlorid und Wasser: SIDGWICK, PICKFORD, WILSDON, *Soc.* **99**, 1131; aus Anilin, Benzol und m-Kresol: KR., Bo., *M.* **37**, 74. Viscosität von binären Gemischen mit Äther: Ss., RJACHOWSKI, Ж. **46**, 86; *Ph. Ch.* **86**, 536; von binären Gemischen mit Allylsenföl (bezw. N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoff) und von ternären Gemischen aus Anilin, Toluol und Allylsenföl (bezw. N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoff): KURNAKOW, KWJAT, Ж. **46**, 1375, 1381; *Ph. Ch.* **88**, 403, 408. Diffusion von Anilin in Methanol: THOVERT, *C. r.* **150**, 270; in Wasser und Methanol: TH., *Ann. Physique* [9] **2**, 419. LUDWIG-SORETsches Phänomen in wäßr. Anilin-Lösungen: WEREIDE, *Ann. Physique* [9] **2**, 65. — Oberflächenspannung von wäßr. Anilin-Lösungen: WORLEY, *Soc.* **105**, 265; v. EULER, *Z. El. Ch.* **23**, 195; von Lösungen in wäßr. Salzlösungen: WO.; v. EU.; von Gemischen mit Hexan: KEYES, HILDEBRAND, *Am. Soc.* **39**, 2133; mit Propylalkohol: KREMANN, MEINGAST, *M.* **35**, 1349. Grenzflächenspannung von Gemischen mit Benzol gegen Wasser: BOEDEKER, *Ann. Phys.* [4] **46**, 513; von wäßr. Anilinlösungen gegen Quecksilber: LEWIS, *Ph. Ch.* **73**, 132. Über die Ausbreitung von Anilin auf Wasser vgl. POCKELS, *C.* **1916** I, 1233. Capillarer Aufstieg von wäßr. Anilin-Lösungen in Filtrierpapier: SKRAUP, PHILIPPI, *M.* **32**, 365.

Wärmetönung beim Mischen von Anilin mit Hexan: KEYES, HILDEBRAND, *Am. Soc.* **39**, 2131; mit Eisessig: SWIENTOSLAWSKI, *B.* **43**, 1483; Wärmetönung beim Mischen und spezifische Wärme von Gemischen mit Äther, Methanol und Tetrachlorkohlenstoff: HARTUNG, *Chem. N.* **116**, 298, 300, 310; mit Nitrobenzol und mit Propylalkohol: KREMANN, MEINGAST, GUGL, *M.* **35**, 1306, 1308, 1314, 1318; mit Phenol: KR.. *M.* **31**, 205.

S. 64, Z. 28 u. 23 v. u. statt „Wärmetönung beim Mischen" lies „Spezifische Wärme einiger Gemische".

Optische und elektrische Eigenschaften. Brechungsindices von Gemischen mit Nitrobenzol: OSTROMYSSLENSKI, *J. pr.* [2] **84**, 505; mit Alkohol: MÜLLER, GUERDJIKOW, *C. r.* **155**, 776. Einfluß von Anilin auf das optische Drehungsvermögen von d-Äpfelsäure, d-Weinsäure und d-Camphersäure: MINGUIN, *A. ch.* [8] **25**, 148, 153, 157. Absorptionsspektrum von Gemischen mit Nitrobenzol: O., *B.* **44**, 272; BIRON, MORGULEWA, Ж. **46**, 1601; *C.* **1915** II, 268; mit o- und m-Nitro-toluol: B., M. Lichtabsorption, Fluorescenz und Phosphorescenz von Lösungen s. a. S. 133. — Elektrische Doppelbrechung von Gemischen mit Benzol: LIPPMANN, *Z. El. Ch.* **17**, 15.

Elektrische Leitfähigkeit von Anilin und von l-camphocarbonsaurem Anilin in Acetophenon: CREIGHTON, *Ph. Ch.* **81**, 567; der Anilin-Lösungen von Ammoniumjodid: SSACHANOW, Ж. **42**, 685; **43**, 538; *C.* **1910** II, 1523; **1911** II, 418; *Ph. Ch.* **87**, 446; von Ammoniumrhodanid: PEARCE, *J. phys. Chem.* **19**, 24; von Lithiumjodid: Ss., Ж. **42**, 686; *C.* **1910** II, 1523. Leitfähigkeit von Silbernitrat in Anilin: Ss.; Ss., PRSHEBOROWSKI, Ж. **47**, 853; *C.* **1916** I, 1006; GIBBONS, GETMAN, *Am. Soc.* **36**, 1638; P., *J. phys. Chem.* **19**, 22; in Anilin + Pyridin: Ss., PRSH.; von Mercurijodid in Anilin: P., *J. phys. Chem.* **19**, 24; von verschiedenen anorganischen Salzen in Anilin: SHAW, *J. phys. Chem.* **17**, 170; von Tetraäthylammoniumjodid in Anilin: Ss., *Ph. Ch.* **87**, 446; P., *J. phys. Chem.* **19**, 25; von Tetrapropylammoniumjodid und Tetraisoamylammoniumjodid in Anilin: WALDEN, *C.* **1914** I, 450; von Anilinhydrochlorid in Anilin: P., *J. phys. Chem.* **19**, 23; in Anilin + Wasser: SIDGWICK, PICKFORD, WILSDON, *Soc.* **99**, 1131. Leitfähigkeit der Anilin-Lösungen von Anilinhydrobromid: Ss., Ж. **42**, 686; *C.* **1910** II, 1523; *Ph. Ch.* **87**, 446; P.; von Anilinhydrojodid: Ss., *Ph. Ch.* **83**, 133; von Äthylanilinhydrochlorid: P.; von Pyridinhydrobromid: Ss., Ж. **42**, 685; von Gemischen verschiedener Salze in Anilin: Ss., *Ph. Ch.* **87**, 446. Leitfähigkeit von Gemischen mit Ameisensäure: SCHLESINGER, MARTIN, *Am. Soc.* **36**, 1613; mit Essigsäure: Ss., *Ph. Ch.* **83**, 133; mit Essigsäure und Propionsäure: Ss., Ж. **43**, 528, 541; *C.* **1911** II, 418; mit α-Brom-buttersäure: Ss., PRSH., *Z. El. Ch.* **20**, 40; mit Benzoesäure: BASKOW, Ж. **45**, 1615; *C.* **1914** I, 134; mit Essigsäure + Pyridin: Ss., *Ph. Ch.* **87**, 446. Konduktometrische Titration von Anilin mit Salzsäure: DE ROHDEN, *J. Chim. phys.* **13**, 297. Potentiometrische Titration mit Salzsäure: HILDEBRAND, *Am. Soc.* **35**, 859. Potential der Wasserstoff-Elektrode in wäßrigen, Kaliumnitrat enthaltenden Anilin-Lösungen: KOLTHOFF, *C.* **1918** I, 1183. Potential der Silber-Elektrode in Anilin: GIBBONS, GETMAN, *Am. Soc.* **36**, 1646, 1648. Potentialdifferenzen an den Grenzen zwischen Anilin und wäßr. Salzlösungen: BEUTNER, *Am. Soc.* **35**, 349; an den Grenzen zwischen wäßr. Lösungen von Anilinsalzen und Lösungen von o-Toluidinsalicylat in o-Kresol: B., *Z. El. Ch.* **19**, 323. Überführungszahlen von Silbernitrat-Lösungen in Anilin und Anilin-Pyridin-Gemischen: SSACHANOW, GRÜNBAUM, Ж. **47**, 1778, 1781; *C.* **1916** II, 305. Zerstäubungs-Elektrizität von Anilin-Lösungen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.*

[4] 40, 238; 51, 537. Magnetische Rotation von Gemischen mit Alkohol: MULLER, GUERDJIKOW, *C. r.* 154, 509; 155, 776.

Über die Dissoziationskonstante von Anilin in Wasser vgl. TIZARD, *Soc.* 97, 2492; LOOMIS, ACREE, *Am.* 46, 629; DE ROHDEN, *J. Chim. phys.* 13, 299. Zur Dissoziation in Alkohol vgl. RIMBACH, VOLK, *Ph. Ch.* 77, 402; HÄGGLUND, *C.* 1911 II, 825; *J. Chim. phys.* 10, 220.

Einfluß von Anilin auf *Reaktionsgeschwindigkeiten:* FAJANS, *Ph. Ch.* 73, 35; PLOTNIKOW, *Ph. Ch.* 76, 746; H. W. FISCHER, BRIEGER, *Ph. Ch.* 80, 444; CREIGHTON, *Ph. Ch.* 81, 552; WATERMAN, *C.* 1918 I, 706.

Chemisches Verhalten.

Oxydation. Anilin wird beim Schütteln mit Palladiumschwarz in Eisessig unter Bildung eines violettroten unlöslichen Produkts dehydriert (WIELAND, *B.* 46, 3334). Anilin färbt sich bei Luftzutritt im Sonnenlicht rasch, im Dunkeln langsamer erst gelb, dann dunkelrot und wird dabei teilweise zu 2.5-Dianilino-p-chinon und dessen Monoanil und Dianil (Azophenin) und zu Azobenzol oxydiert (GIBBS, *C.* 1910 II, 558; *Am. Soc.* 34, 1203); bei kräftiger Sonnenbestrahlung färbt sich Anilin auch bei Luftabschluß rot unter Bildung von Dianilino-p-chinondianil, Benzol und Ammoniak (G., *C.* 1911 II, 604; *Am. Soc.* 34, 1206). Eine wäßr. Lösung von Anilin scheidet bei Luftzutritt in Gegenwart einer Spur eines Eisensalzes einen krystallinischen Niederschlag aus, der sich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe löst (MÖRNER, *H.* 69, 365). Anilin entzündet sich in Luft bei 530° (HOLM, *Z. ang. Ch.* 26, 275). Bei der Einw. von Ozon auf Anilin entstehen 2.5-Dianilino-p-chinon-monoanil und CO_2 (G., *C.* 1910 II, 558). {Durch Erwärmen von Anilin in verd. Essigsäure mit Kaliumbromat .... (OSTROGOVICH, SILBERMANN, *Bulet.* 16, 128; *C.* 1908 I, 266)}; bei der Oxydation von Anilin mit Natriumbromat in verd. Essigsäure bei 0° erhält man 2-Amino-5-anilino-p-chinon-anil-(1 oder 4) und nur wenig 2.5-Dianilino-p-chinon-monoanil (MAJIMA, *B.* 44, 231). Anilin gibt bei der Oxydation mit Kaliumchlorat bei Gegenwart von Vanadiumchlorid in stark salzsaurer Lösung Emeraldin (vgl. S. 147) (GREEN, WOODHEAD, *Soc.* 97, 2392; 101, 1121; *B.* 45, 1956; GR., WOLFF, *B.* 44, 2576; vgl. GR., WOLFF, *B.* 46, 38; vgl. a. PIERAERTS, *Bl.* [4] 13, 105), in schwach saurer oder neutraler Lösung Emeraldin, Nigranilin (S. 147) und Anilinschwarz („Chloratschwarz", s. S. 147) (GR., WOO., *Soc.* 97, 2391). Emeraldin entsteht auch bei der Oxydation von Anilin mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat in salzsaurer Lösung (GR., WOO., *Soc.* 97, 2392). Oxydation von Anilin zu „Emeraldin" durch Kaliumchlorat bei Gegenwart von Osmiumtetroxyd in schwach schwefelsaurer Lösung: HOFMANN, *B.* 45, 3333; durch autoxydierte Chromosalz-Lösungen: PICCARD, *B.* 46, 2478. {Durch Oxydation von Anilin mit Dichromat und Schwefelsäure entsteht zunächst Anilinschwarz ... *B.* 42, 2147)}; das eigentliche Anilinschwarz („Bichromatschwarz", vgl. S. 148) entsteht nur bei der Oxydation in mäßig saurer, allmählich neutral werdender Lösung, während die Oxydation in stark saurer Lösung zu Emeraldin und Nigranilin führt (GREEN, JOHNSON, *B.* 46, 3775, 3776). Oxydation zu „Anilinschwarz" durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Osmiumtetroxyd: HOFMANN, RITTER, *B.* 47, 2239; durch Kaliumpersulfat: DATTA, SEN, *Am. Soc.* 39, 749; durch Natriumchlorat in Gegenwart von Magnesiumsalzen in Wasser: H., QUOOS, SCHNEIDER, *B.* 47, 1994; H., D. R. P. 277733; *C.* 1914 II, 899; *Frdl.* 12, 919; durch freie Chlorsäure: D., CHOUDHURY, *Am. Soc.* 38, 1080. Anilin reduziert Goldchlorid zu metallischem Gold (LENHER, *Am. Soc.* 35, 549). Gibt bei der Oxydation mit Peressigsäure in wäßr. Lösung Nitrosobenzol und Azoxybenzol (D'ANS, KNEIP, *B.* 48, 1144).

Reduktion. Anilin gibt mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Platin in essigsaurer Lösung in Gegenwart von 2 Mol Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur Cyclohexylamin, in Gegenwart von ca. $^1/_2$ Mol Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin, bei 55—60° überwiegend Dicyclohexylamin (SKITA, BERENDT, *B.* 52, 1525). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur erhält man Dicyclohexylamin und geringere Mengen Cyclohexylamin (WILLSTÄTTER, HATT, *B.* 45, 1476). Beim Leiten von Anilin-Dämpfen mit Wasserstoff über Nickel bei 190° entstehen außer Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin und Cyclohexylanilin (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 138, 457; *A. ch.* [8] 4, 376) geringe Mengen Diphenylamin (FOUQUE, *C. r.* 165, 1062; *A. ch.* [9] 15, 291), Benzol und Cyclohexan (S., S., *A. ch.* [8] 4, 376; F.). Beim Erhitzen von Anilin mit Wasserstoff auf 600—850° entstehen Benzol, Ammoniak und geringere Mengen Benzonitril und Carbazol (R. MEYER, TANZEN, *B.* 46, 2198).

Weitere Umsetzungen mit anorganischen Stoffen. Bei langsamem Zusatz einer Lösung von 1 Mol Brom in Eisessig zu einer eiskalten Lösung von Anilin in Eisessig entsteht 4-Brom-anilin (FUCHS, *M.* 36, 138). Zur Überführung in 2.4.6-Tribrom-anilin (SILBERSTEIN, *J. pr.* [2] 27, 101) vgl. F., *M.* 36, 132. Anilin liefert mit Jod und Natriumpersulfat in konz. Salzsäure auf dem Wasserbad geringe Mengen 4-Jod-anilin und 2.4-Dijod-anilin (ELBS, VOLK, *J. pr.* [2] 99, 269). {Mit 3 Mol.-Gew. Chlorjod erhält man ... 2.4.6-Trijod-anilin ... *A.* 134, 213};

JACKSON, BIGELOW, *Am.* **46**, 557; J., WHITMORE, *Am. Soc.* **37**, 1528). Anilin gibt mit 2 Mol unterchloriger Säure in äther. Lösung bei —15° bis —20° Phenyldichloramin (Syst. No. 1665) (GOLDSCHMIDT, *B.* **46**, 2731). Einw. von Chlorsäure und Chloraten s. S. 136. Anilin liefert bei Einw. einer wäßr. Lösung von unterbromiger Säure in der Kälte 2.4.6-Tribrom-anilin (STARK, *B.* **43**, 674). — {Diazoaminobenzol wird erhalten .... bei Einw. von Alkalinitrit auf salzsaures Anilin .... *Ph. Ch.* **22**, 156}; VAUBEL, *Ch. Z.* **35**, 1238). Geschwindigkeit der Diazotierung in salzsaurer Lösung: TASSILLY, *C. r.* **157**, 1149; *Bl.* [4] **27**, 20, 30. Wärmetönung bei der Diazotierung von Anilin in salzsaurer Lösung: SWIENTOSLAWSKI, *B.* **43**, 1481; **44**, 2443; *Ph. Ch.* **72**, 65. Beim Eintragen von Anilin in eine Lösung von Amylnitrit in neutralisierter Sulfomonopersäure erhält man Phenylnitrosohydroxylamin (Syst. No. 2219) (BAUDISCH, D. R. P. 227659; *C.* **1910** II, 1578; *Frdl.* **10**, 125). — Beim Zufügen einer auf —20° abgekühlten Lösung von Anilin in konz. Schwefelsäure zu Salpeterschwefelsäure erhält man ca. 51% p-Nitro-anilin, ca. 47% m-Nitro-anilin und 1—2% o-Nitro-anilin; beim Eintragen von Anilinnitrat in 90—95%ige Schwefelsäure oder beim Zufügen von konz. Schwefelsäure zu einer Lösung von Anilin in 80%iger Salpetersäure bei —20° erhält man mehr o- und p-Nitro-anilin und weniger m-Nitro-anilin (HOLLEMAN, HARTOGS, VAN DER LINDEN, *B.* **44**, 710). Bei der Einw. von 10 Tln. Acetanhydrid auf 1 Tl. Anilinnitrat bei 0° erhält man ca. 30% der Theorie eines Gemischs von 82% o-Nitro-anilin, 3% m-Nitro-anilin und 15% p-Nitro-anilin (Ho., HA., v. D. L., *B.* **44**, 724). Anilin gibt beim Erwärmen mit Königswasser Trichlornitromethan und Chloranil (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **38**, 1818). — Beim Erhitzen von Anilin mit Wasserdampf auf 550—700° entstehen geringe Mengen Phenol und Carbazol (R. MEYER, WESCHE, *B.* **50**, 440).

Bei 3—4-stdg. Erhitzen von 50 g Anilin mit 25 g Anilinhydrochlorid und 25 g Schwefel auf 185—190° erhält man 4.4'-Diamino-diphenyltrisulfid(?) (Syst. No. 1853), das vielleicht als Zwischenprodukt bei der Bildung der von früheren Autoren (vgl. *Hptw., S. 69*) beim Erhitzen von Anilin mit Schwefel erhaltenen Produkte anzusehen ist (HODGSON, DIX, *Soc.* **105**, 954). Beim Erhitzen von Anilin mit Schwefel und Schwefelsäure in Gegenwart von Jod entstehen Produkte, die sich durch Schmelzen mit Schwefel und Alkalisulfiden in Schwefelfarbstoffe überführen lassen (KNOLL & Co., D. R. P. 242215; *C.* **1912** I, 297; *Frdl.* **10**, 297). Anilin gibt mit fluorsulfonsaurem Kalium in siedendem verdünntem Alkohol Anilin-N-sulfonsäure (Syst. No. 1665) (TRAUBE, BREHMER, *B.* **52**, 1292). Gibt mit Sulfurylchlorid in gewöhnlichem Äther Anilin-N-sulfonsäure, in wasserfreiem Äther N.N'-Diphenyl-sulfamid (Syst. No. 1665) und Azobenzol, in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff Trianilinobenzol(?) vom Schmelzpunkt 242° (Syst. No. 1800) (WOHL, KOCH, *B.* **43**, 3297). Einw. von Selendioxyd in konz. Schwefelsäure auf Anilin: Höchster Farbw., D. R. P. 299510; *C.* **1917** II, 509; *Frdl.* **13**, 940. Erhitzt man 1 Mol Anilin mit 1 Mol Phosphoroxychlorid 15 Stdn. auf 120° (Badtemperatur), 24 Stdn. auf 150°, 15 Stdn. auf 170° und weitere 15 Stdn. auf 200° und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so erhält man dimeres Phosphorsäure-chlorid-anil (Syst. No. 1667) und dimeres Phosphorsäure-anilid-anil (Syst. No. 1667) (MICHAELIS, *A.* **407**, 306). Verbindungen aus Anilin und Antimontrichlorid s. S. 142. Einw. von Magnesium auf Anilin: BASF, D. R. P. 287601; *C.* **1915** II, 992; *Frdl.* **12**, 123. Anilin gibt mit Calciumhydrid beim Erhitzen Calciumdianilid (S. 141) (EBLER, D. R. P. 283597; *C.* **1915** I, 1102; *Frdl.* **12**, 122). Beim Erhitzen mit Aluminiumspänen entsteht bei Anwendung von wenig Anilin Aluminiumtrianilid $Al(NH\cdot C_6H_5)_3$ (S. 141), bei Anwendung von viel Anilin die Verbindung $Al(NH\cdot C_6H_5)_3 + 3C_6H_7N$ (S. 141) (BASF). Anilin liefert mit 2 Mol Mercuriacetat in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur das Diacetat des 2.4-Bis-hydroxymercuri-anilins (VECCHIOTTI, *G.* **44** II, 35). Geschwindigkeit der Reaktion mit 1 Mol Mercuriacetat: ROSSI, *G.* **43** II, 667.

S. 68, Z. 32 v. u. statt „J. 1866" lies „Z. 1866".
S. 69, Z. 5 v. o. streiche „festem".

Beispiele für die Einwirkung organischer Verbindungen auf Anilin. Anilin liefert mit Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von amalgamiertem Kupfer bei 1-stdg. Erhitzen auf 80—90° oder bei dreitägigem Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur das Hydrochlorid des 4-Amino-benzoesäure-N.N'-diphenylamidins; bei Abwesenheit eines Katalysators erhält man daneben N.N'-Diphenyl-harnstoff, dessen Menge im Verlauf der Reaktion wieder abnimmt; außerdem wurden Pararosanilin, Phenylisocyanat und Azobenzol als Nebenprodukte beobachtet (HARTUNG, *Soc.* **113**, 164). Anilin liefert in siedendem Alkohol mit 1.5-Dibrom-hexan 1-Phenyl-2-methyl-piperidin (v. BRAUN, SOBECKI, *B.* **44**, 1045), mit 1.6-Dijod-hexan N.N'-Diphenyl-hexamethylendiamin (v. B., *B.* **43**, 2859). Gibt mit Nitroäthylen in Äther [β-Nitro-äthyl]-anilin (WIELAND, SAKELLARIOS, *B.* **52**, 903). Beim Überleiten von Anilin-Dampf mit Acetylen über Aluminiumoxyd bei 360—420° entstehen Indol, 4-Methyl-chinolin und andere Verbindungen (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **47**, 713; *C.* **1916** I, 920). Bei 10-stdg. Erhitzen von 10 Tln. Pinen mit 10 Tln. Anilin und 1 Tl. Anilinhydrochlorid entsteht eine Verbindung $C_{16}H_{23}N$ (S. 148) (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 290938; *C.* **1916** I, 776; *Frdl.* **12**, 558). Reaktion mit Bornylchlorid s. Ergw. Bd. V, S. 50. Beim Erhitzen von 2.4.6-Tribrom-1.3.5-trijod-

benzol mit Anilin an der Luft erhält man Jodpentaanilinobenzol (Syst. No. 1820), ein Tribromjodbenzol(?) (Ergw. Bd. V, S. 123) und Glyoxylsäure (ISTRATI, MIHAILESCU, *C.* **1912** II, 1275). Beim Erhitzen von Azidobenzol mit Anilin auf 150° entsteht eine Verbindung $C_{12}H_{12}N_2$ (S. 148) (WOLFF, *A.* **394**, 62).

S. 75, Zeile 14 v. o. statt „Bd. V, S. 396" lies „Bd. V, S. 336".

Anilin liefert in Gegenwart von etwas Jod bei 230° mit $^2/_3$ Mol Methanol Methylanilin, mit 3 Mol Methanol Dimethylanilin; reagiert analog mit Äthylalkohol, Isoamylalkohol und Benzylalkohol (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 30; vgl. KNOLL & Co., D. R. P. 250236; *C.* **1912** II, 1084; *Frdl.* **11**, 156). Liefert mit Methanol beim Überleiten über Thoriumoxyd oder Zirkonoxyd bei 400—450° oder besser über Aluminiumoxyd bei 400—430° Methylanilin und Dimethylanilin (MAILHE, DE GODON, *C. r.* **166**, 468). Zur Einw. von Dimethylsulfat auf Anilin *(Hptw., S. 76)* vgl. noch SHEPARD, *Am. Soc.* **38**, 2507. Anilinhydrochlorid gibt beim Erhitzen mit 1,3 Mol Butylalkohol auf 240—260° 4-Amino-1-butyl-benzol (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **113**, 983). Durch Erhitzen von 2 Mol Anilin mit 1 Mol α-Naphthol bezw. β-Naphthol auf 180—190° in Gegenwart von wenig Jod erhält man Phenyl-α-naphthyl-amin bezw. Phenyl-β-naphthyl-amin (KNOE., *J. pr.* [2] **89**, 17; vgl. KNOLL & Co., D. R. P. 241853; *C.* **1912** I, 178; *Frdl.* **10**, 180). Anilin gibt mit o-Nitrophenylschwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 157) in Äther o-Nitro-phenylschwefelanilid $O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1932) (ZINCKE, FARR, *A.* **391**, 79). Gibt mit Brenzcatechin und Silberoxyd in Eisessig 4.5-Dianilino-benzochinon-(1.2) (KEHRMANN, CORDONE, *B.* **46**, 3011). Beim Kochen von Phenanthrenhydrochinon (Ergw. Bd. VI, S. 505) mit Anilin unter Luftausschluß entsteht 10-Anilino-9-oxy-phenanthren (SCHMIDT, LUMPP, *B.* **43**, 791). Bei der SKRAUPschen Chinolin-Synthese (s. *Hptw., S. 78*) läßt sich auch Zinntetrachlorid als Oxydationsmittel verwenden (DRUCE, *Chem. N.* **117**, 347).

Einw. von Formaldehyd auf Anilin in schwach schwefelsaurer Lösung: NASTJUKOW, MALKALN, Ж. **44**, 1196; *C.* **1912** II, 2070; N., KRONEBERG, D. R. P. 308839; *C.* **1918** II, 999; *Frdl.* **13**, 245. Anilin gibt mit Formaldehyd und $NaHSO_3$ in wäßr. Lösung das Natriumsalz der Anilinomethansulfonsäure (S. 167) (POPE, WILLETT, *Soc.* **103**, 1260). Liefert mit Formaldehyd und Natriumthiosulfat in stark salzsaurer Lösung bei Siedetemperatur 4.4'-Diamino-dibenzylsulfid (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D. R. P. 272292; *C.* **1914** I, 1386; *Frdl.* **11**, 167). Über Produkte, die bei der Behandlung von Anilin mit Formaldehyd, schwefliger Säure und Zinkstaub entstehen, vgl. SÜNDER, D. R. P. 228206, 228207; *C.* **1910** II, 1639, 1640; *Frdl.* **10**, 37, 39. Durch Umsetzung von Anilin mit Formaldehyd und Rongalit (Ergw. Bd. I, S. 302) in salzsaurer Lösung und nachfolgende Acetylierung erhält man 4.4'-Bis-acetamino-dibenzylsulfon (BINZ, LIMPACH, JANSSEN, *B.* **48**, 1074). Anilin liefert mit Bis-oxymethyl-sulfon („Diformaldehydsulfoxylsäure", Ergw. Bd. I, S. 303) in Methanol + Äther Bis-anilinomethyl-sulfon (S. 168) (BINZ, *B.* **50**, 1283; vgl. BAZLEN, *B.* **60**, 1474). Gibt mit Chloralhydrat und Hydroxylaminsulfat bei Gegenwart von Natriumsulfat in siedender verdünnter Schwefelsäure Oximinoessigsäureanilid (Syst. No. 1652) (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 235; GEIGY A. G., D. R. P. 313725; *C.* **1919** IV, 665; *Frdl.* **13**, 448). Bei der Einw. von Anilin auf Tetrolaldehyddiäthylacetal (Ergw. Bd. I, S. 388) entsteht β-Anilino-crotonaldehyd-anil (S. 178) (VIGUIER, *C. r.* **153**, 1231; *A. ch.* [8] **28**, 497). Anilin gibt mit Benzaldehyd in Gegenwart von Kaliumpyrosulfat auf dem Wasserbad Benzalanilin (ODELL, HINES, *Am. Soc.* **35**, 82). Gibt mit Dimethylketen (STAUDINGER, KLEVER, *B.* **39**, 970) oder mit 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclobutandion-(2.4) (ST., BEREZA, *B.* **42**, 4911 Anm. 2) Isobuttersäureanilid, mit Phenylketen Phenylessigsäureanilid (ST., *B.* **44**, 537), mit Methylphenylketen α-Phenyl-propionsäureanilid (ST., RUZICKA, *A.* **380**, 299). {Durch Einw. von Anilin auf die äquimolekulare Menge Acetylaceton erhält man Acetylacetonmonoanil ... *B.* **37**, 1325)}; beim Erhitzen von Acetylaceton mit überschüssigem Anilin erhält man Acetanilid (TURNER, *Soc.* **111**, 2). Beim Erwärmen von 3-Diazo-butanon-(2) (Ergw. Bd. I, S. 399) mit Anilin entsteht Isobuttersäureanilid (DIELS, PFLAUMER, *B.* **48**, 230). Anilin gibt mit Kohlensuboxyd (Ergw. Bd. I, S. 412) in Äther Malonsäuredianilid (DIELS, WOLF, *B.* **39**, 696). Gibt mit Kohlensubsulfid (Ergw. Bd. I, S. 412) in Benzol ein Produkt, das allmählich in Dithiomalonsäuredianilid übergeht (STOCK, PRAETORIUS, *B.* **45**, 3578; vgl. *B.* **47**, 137). Liefert mit 2 Mol p-Chinon in verd. Essigsäure 2-Anilino-p-chinon und 2.5-Dianilino-p-chinon, in Alkohol nur 2.5-Dianilino-p-chinon (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 117, 118). Beim Schütteln einer alkoh. Lösung von 1 Mol Anilin und 2 Mol Salicylaldehyd mit einer wäßr. Lösung von 1 Mol Kaliumcyanid erhält man die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4329); beim Kochen von Salicylaldehyd mit Anilin und Kaliumcyanid in Alkohol entsteht eine rote Verbindung vom Schmelzpunkt 258° (s. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 517) (ROHDE, SCHÄRTEL, *B.* **43**, 2277, 2280, 2285).

CN
CH — $N\cdot C_6H_5$
O — $CH\cdot C_6H_4\cdot OH$

*S. 80, Zeile 5 v. u. statt „A. **238**, 410" lies „A. **238**, 10".*

Gleichgewicht der Reaktion $C_6H_5\cdot NH_2 + HCO_2H \rightleftharpoons C_6H_5\cdot NH\cdot CHO + H_2O$ in wäßr. Pyridin bei 100°: DAVIS, *Ph. Ch.* **78**, 362. Einw. von Kaliumcyanid und Salicylaldehyd auf

Anilin s. o. Beim Erhitzen von Anilin mit Eisessig und Kaliumpyrosulfat auf 130—140° entsteht Acetanilid (ODELL, HINES, *Am. Soc.* **35**, 83). Einw. von Acetanhydrid auf Anilinnitrat s. S. 137. {Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Anilin .... (GERHARDT, *A. ch.* [3] **37**, 328; *A.* **87**, **164**}; DEHN, *Am. Soc.* **34**, 1404). Bei der Einw. von 1 Mol Anilin auf 1 Mol Dibromnitroacetonitril in Äther bei 0° entsteht eine Verbindung $C_8H_8O_2N_3Br$ (S. 148) (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **81**, 116, 212). Verbindungen, die bei der Einw. von Kaliumanilid auf Ölsäuredibromid und auf Ricinolsäuredibromid entstehen, s. S. 149. Geschwindigkeit der Bildung von Benzanilid aus Anilin und Benzoesäure bei 100—155°: BASKOW, Ж. **45**, 1624; *C.* **1914** I, 134. Beim Leiten äquimolekularer Mengen von Anilin und Methylbenzoat oder Äthylbenzoat über Aluminiumoxyd oder Thoriumoxyd bei 480—490° entsteht Benzanilid (MAILHE, *C.* **1919** III, 952). Beim Erwärmen von N-Dichlormethylen-benzamid (Ergw. Bd. IX, S. 107) mit Anilin in Benzol entsteht das Hydrochlorid des N.N'-Diphenyl-N''-benzoyl-guanidins (Syst. No. 1630) (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **34**, 169). Reaktion von Anilin mit Benzoylcyanamid s. u. Anilin gibt mit Malonester Malonsäuredianilid (FREUND, *B.* **17**, 134; CHATTAWAY, OLMSTED, *Soc.* **97**, 939; vgl. RÜGHEIMER, *B.* **17**, 235) und Malonsäure-äthylesteranilid (CH., O.). Geschwindigkeit der Reaktion mit verschiedenen Dicarbonsäuredichloriden in Benzol: OTT, *A.* **392**, 282. Beim Erhitzen von Mesodibrombernsteinsäurediäthylester (Ergw. Bd. II, S. 270) mit Anilin entstehen α.α'-Dianilino-bernsteinsäurediäthylester und geringe Mengen Anilinomaleinsäurephenylimid (Syst. No. 3237) (LE SUEUR, HAAS, *Soc.* **97**, 179). Beim Erhitzen von α.α'-Dibrom-sebacinsäurediäthylester mit Anilin erhält man α.α'-Dianilino-sebacinsäurediäthylester und eine bei 94—100° schmelzende Verbindung $C_{26}H_{36}O_4N_2$ (LE S., H., *Soc.* **97**, 180). Fumarsäure und deren Ester geben beim Erhitzen mit Anilin auf 100—150° Anilinobernsteinsäurephenylimid (Syst. No. 3427) (WARREN, GROSE, *Am. Soc.* **34**, 1603). Das Anilinsalz der Dijodmaleinsäure (S. 145) gibt beim Erhitzen mit Eisessig Dijodmaleinsäure-phenylimid (CLARKE, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 1906); bei der Einw. von 3 Mol Anilin auf 1 Mol Dijodmaleinsäure oder Dijodmaleinsäureanhydrid in Alkohol, Eisessig oder Wasser auf dem Wasserbad erhält man Anilinomaleinsäure-phenylimid (Syst. No. 3237); daneben entsteht gelegentlich eine gelbe Verbindung vom Schmelzpunkt 261° (CL., B.). Dicyanacetylen (Ergw. Bd. II, S. 317) gibt mit Anilin in Äther bei —70° in Wasserstoff-Atmosphäre Phenyliminobernsteinsäuredinitril (Syst. No. 1654) (MOUREU, BONGRAND, *C. r.* **158**, 1095; *A. ch.* [9] **14**, 43).

S. 88, Zeile 28 v. u. nach „**40**, *4978*;“ *füge zu* „**41**,“.

Anilin gibt beim Einleiten von Kohlendioxyd und Eintragen von Kaliumstückchen bei gewöhnlicher Temperatur phenylcarbamidsaures Kalium, beim Erhitzen mit Kohlendioxyd und Natrium auf 220—240° unter 45—75 Atm. Druck phenylcarbamidsaures Natrium (KOPETSCHNI, *B.* **47**, 2988, 2989). Beim Erhitzen von Anilin mit Harnstoff, Urethan oder Ammoniumrhodanid in siedendem Eisessig oder mit Semicarbazidhydrochlorid und wasserfreiem Natriumacetat entsteht N.N'-Diphenyl-harnstoff (SONN, *B.* **47**, 2440). Anilinhydrochlorid liefert mit Benzoylcyanamid (Ergw. Bd. IX, S. 105) N-Phenyl-N'-benzoyl-guanidin (PIERRON, *C. r.* **151**, 1364; ARNDT, ROSENAU, *B.* **50**, 1261). Azodicarbonsäurediäthylester gibt mit 1 Mol Anilin in der Kälte eine Verbindung $C_{12}H_{17}O_4N_3$ (S. 149) (DIELS, FRITZSCHE, *B.* **44**, 3021; vgl. D., *A.* **429**, 14). Geschwindigkeit der Bildung von Phenylthioharnstoff aus Anilin und Ammoniumrhodanid *(vgl. Hptw., S. 94)* bei 130° (durch Viscositätsmessungen ermittelt): DUNSTAN, MUSSELL, *Soc.* **99**, 567. Einw. von Ammoniumrhodanid s. a. oben. Anilin gibt mit Rhodan (Ergw. Bd. III/IV, S. 72) in Äther 4-Amino-phenylrhodanid (Syst. No. 1853) und rhodanwasserstoffsaures Anilin (SÖDERBÄCK, *A.* **419**, 271). Gibt mit Schwefelkohlenstoff und Bleihydroxyd, Zinnhydroxyd, Zinnchlorür oder Wismutoxyd die entsprechenden Salze der Dithiocarbanilsäure, die bei längerer Einw. von Anilin oder beim Erhitzen mit Säuren in Thiocarbanilid übergehen (KRULLA, *B.* **46**, 2670). Die Bildung von Thiocarbanilid aus Anilin und Schwefelkohlenstoff *(vgl. Hptw., S. 94)* wird durch Pyridin und durch geringe Mengen Jod in Gegenwart von Pyridin beschleunigt (FRY, *Am. Soc.* **35**, 1541, 1544). Thiocarbanilid entsteht auch bei der Einw. von Nitrobenzol auf ein Gemisch von Anilin und Schwefelkohlenstoff (K., *B.* **46**, 2669). Geschwindigkeit der Bildung von Milchsäureanilid aus wasserhaltiger Milchsäure und Anilin bei 100°: ELBS, *J. pr.* [2] **83**, 2. Anilin gibt mit Mandelsäurenitril bei 150—160° bei ½-stdg. Einw. α-Anilino-phenylessigsäurenitril (EVEREST, MC COMBIE, *Soc.* **99**, 1756; vgl. TIEMANN, PIEST, *B.* **15**, 2028), bei 48—70-stdg. Einw. Blausäure, α.α'-Bis-phenylbenzoylamino-stilben, Desylanilin, Benzanilid und 1.2.4.5-Tetraphenylimidazol (E., MC C.). — Beim Kochen von α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure mit Anilin entsteht 1.2.4-Triphenyl-pyrrolon-(5) (ALMSTRÖM, *A.* **400**, 140). Acetonoxalsäure gibt mit 1 Mol Anilin in Alkohol Acetonoxalsäure-α-anil, mit 2 Mol Anilinhydrochlorid in Wasser Acetonoxalsäure-anilid (?), mit überschüssigem Anilin in siedendem Alkohol eine Verbindung $C_{23}H_{22}O_2N_2$ (S. 149) (MUMM, BERGELL, *B.* **45**, 3046). Umsetzung von Acetonoxalsäureäthylester mit Anilin und Piperonal bezw. Furfurol s. S. 140. Naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(4) liefert mit Anilin in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur 4-Anilino-naphthochinon-(1.2) (S. 188) (HELLER, *B.* **45**, 678). Bei der Einw. von Anilin auf 4-Oxy-3-formyl-triphenylessig-

säure in siedendem Alkohol entsteht eine Verbindung $C_{33}H_{28}O_3N_2$ (S. 149) (BISTRZYCKI, FELLMANN, *B.* **43**, 3583).

Beim Erhitzen von Anilinhydrochlorid mit o-Toluolsulfinsäure auf 215° entsteht das o-Toluolsulfonat des 4'-Amino-2-methyl-diphenylsulfids (HEIDUSCHKA, LANGKAMMERER, *J. pr.* [2] **88**, 439); bei der analogen Umsetzung mit p-Toluolsulfinsäure entsteht das p-Toluolsulfonat des 4'-Amino-4-methyl-diphenylsulfids (HEI., L., *J. pr.* [2] **88**, 427). Bei der Einw. von 1 Mol Anilin auf 3 Mol p-Toluolsulfinsäure in Äther bei 20° entstehen p.p-Ditolyldisulfoxyd und p-Toluolsulfonsäure (HEI., *J. pr.* [2] **81**, 323). — Einw. von Benzolsulfochlorid auf Anilin in absol. Äther: SCHWARTZ, DEHN, *Am. Soc.* **39**, 2447. — Anilin gibt mit N-Nitroso-N-phenylharnstoff in Methanol bei gewöhnlicher Temperatur Phenylharnstoff und Diazoaminobenzol (HAAGER, *M.* **32**, 1092). Anilinhydrochlorid liefert mit 2-Nitro-anilin bei 180—185° 2-Amino-phenazin (Syst. No. 3719) (WOHL, LANGE, *B.* **43**, 2187). Anilin gibt mit α-Naphthylamin in Gegenwart von etwas Jod bei 230° Phenyl-α-naphthyl-amin (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 20; KNOLL & Co., D. R. P. 241853; *C.* **1912** I, 178; *Frdl.* **10**, 180; vgl. GIRARD, VOGT, *Bl.* [2] **18**, 68; *J.* **1871**, 719; STREIFF, *A.* **209**, 152). Bei der Einw. von Anilin auf 2-Anilino-p-chinon entsteht 2.5-Dianilino-p-chinon (WILLSTÄTTER, MAJIMA, *B.* **43**, 2592; H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 120). — Farbenreaktionen von Anilin mit Furfurol-Derivaten und Zuckerarten: MIDDENDORP, *R.* **38**, 63. Anilin liefert mit Piperonal und Acetonoxalsäureäthylester in siedendem Benzol 1-Phenyl-4.5-dioxo-2-[3.4-methylendioxy-phenyl]-3-acetyl-pyrrolidin; reagiert analog mit Furfurol (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 280971; *C.* **1915** I, 28; *Frdl.* **12**, 793).

S. 104, Zeile 28 v. u. hinter „Anilin" schalte ein „in Gegenwart von etwas Halogenwasserstoff (vgl. JAPP, MURRAY, *B.* **26**, *2640)".*

S. 106, Zeile 1 v. u. statt „150—160°" lies „100—110°".

Biochemisches Verhalten.

Über das biochemische Verhalten des Anilins vgl. E. ROHDE in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 1049; vgl. a. BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28; HAROLD, NIERENSTEIN, ROAF, *C.* **1911** I, 580. Über gewerbliche Anilin-Vergiftungen vgl. ADAMSON, *C.* **1918** I, 644; MITCHELL, *C.* **1918** I, 675; WEICHARDT, APITZSCH, *C.* **1919** II, 729. — Einw. von Anilin auf das Wachstum von Bakterien: TRILLAT, FOUASSIER, *C. r.* **155**, 1185; vgl. a. COOPER, *Biochem. J.* **7**, 194; auf die Keimung von Pflanzensamen: BOKORNY, *Bio. Z.* **50**, 49; TRAUBE, ROSENSTEIN, *Bio. Z.* **95**, 91.

Analytisches.

Zur Farbenreaktion mit Chlorkalk vgl. SHEPARD, *Am. Soc.* **38**, 2511. In alkal. Lösung gibt Anilin mit Chlorkalk eine beständige gelbe Färbung; colorimetrische Bestimmung kleiner Anilinmengen mit Hilfe dieser Reaktion: ELVOVE, *C.* **1918** I, 1074. Farbenreaktion mit Kaliumchlorat und Salzsäure: PIERAERTS, *Bl.* [4] **13**, 105. Nachweis und Bestimmung von Anilin in Luft: BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl. von E. BERL, Bd. II [Berlin 1932], S. 420. Anilin läßt sich mit Salzsäure gegen Thymolsulfonphthalein als Indicator titrieren (CLARK, LUBS, *Am. Soc.* **40**, 1447; vgl. a. J. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse, Tl. 2 [Berlin 1928], S. 128). Bestimmung von Anilin neben Nitrobenzol, Hydrazobenzol, Azobenzol und Azoxybenzol: ALLEN, *J. phys. Chem.* **16**, 136.

Salze und additionelle Verbindungen des Anilins.

Salze mit einfachen anorganischen Säuren.

$C_6H_7N + HCl$ *(S. 116).* Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 409. F: 199,2—199,3° (LEOPOLD, *Ph. Ch.* **71**, 61), 198,5° (PRZYLUSKA, *J. Chim. phys.* **7**, 529). Dampfdrucke zwischen 113° und 207°: L., *Ph. Ch.* **71**, 69. $D^{211,2}$: 1,0914; $D^{232,5}$: 1,0793; Oberflächenspannung bei 211,8°: 38,0, bei 232,5°: 36,3 dyn/cm (PRZ.). Adsorption an Arsentrisulfid aus wäßr. Lösung: FREUNDLICH, *Ph. Ch.* **73**, 398. Geschwindigkeit der Absorption von Wasserdampf aus Luft bei 25°: PEDDLE, *Soc.* **105**, 1037. 100 g Wasser lösen bei 25° 107,1 g (PE., TURNER, *Soc.* **103**, 1205). Thermische Analyse der Systeme mit Anilin (Eutektikum bei 98 Mol.-% Anilin und ca. —7,3°) und mit Chlorwasserstoff: L., *Ph. Ch.* **71**, 62. Kryoskopisches Verhalten in Phenol: HARTUNG, *Ph. Ch.* **77**, 84. Dampfdrucke von Gemischen mit Anilin und mit Chlorwasserstoff: L., *Ph. Ch.* **71**, 70, 77, 80. Dichte und Viscosität von wäßr. Lösungen: SIDGWICK, WILSDON, *Soc.* **99**, 1120; von Gemischen mit Wasser und Anilin: SID., PICKFORD, W., *Soc.* **99**, 1131. Diffusion in Methanol: THOVERT, *C. r.* **150**, 270; in Wasser und Methanol: TH., *Ann. Physique* [9] **2**, 419. Capillarer Aufstieg der wäßr. Lösung in Filtrierpapier: SKRAUP, PHILIPPI, *M.* **32**, 365. Elektrische Leitfähigkeit von Anilinhydrochlorid in Wasser: SID., W., *Soc.* **99**, 1118; DE ROHDEN, *J. Chim. phys.* **13**, 298; in Methanol: GOLDSCHMIDT, THUESEN, *Ph. Ch.* **81**, 37; in Anilin: PEARCE, *J. phys. Chem.* **19**, 23; in Anilin + Wasser: SID., PI., W., *Soc.* **99**, 1131. Potential der Wasserstoff-Elektrode in wäßr. Anilinhydrochlorid-Lösung: LOOMIS, ACREE, *Am.* **46**, 622; HILDEBRAND, *Am. Soc.* **35**, 859; vgl. DESHA, ACREE,

Am. **46**, 644; Einfluß von Natriumchlorid auf dieses Potential: KOLTHOFF, *C.* **1918** I, 1183. Potentialdifferenzen an den Grenzen zwischen flüssigen organischen Verbindungen und wäßrigen Lösungen von Anilinhydrochlorid: BEUTNER, *Ph. Ch.* **87**, 405. Farbe von Methylorange in wäßr. Lösungen von Anilinhydrochlorid: TIZARD, *Soc.* **97**, 2491. Über die Hydrolyse in wäßr. Lösung vgl. T.; DE R.; Loo., A.; H. — $C_6H_7N + HBr$ *(S. 116)*. Elektrische Leitfähigkeit von Anilinhydrobromid in Anilin: SSACHANOW, Ж. **42**, 686; *C.* **1910** II, 1523; *Ph. Ch.* **87**, 446; PEARCE, *J. phys. Chem.* **19**, 23; in Methylanilin und Dimethylanilin: Ss., Ж. **42**, 686; in Chinolin: Ss., *Ph. Ch.* **83**, 149; P., *J. phys. Chem.* **19**, 26; von Gemischen mit Tetraäthylammoniumjodid in Anilin: Ss., *Ph. Ch.* **87**, 446. — $C_6H_7N + HI$ *(S. 116)*. Sehr wenig löslich in rauchender Jodwasserstoffsäure (E. FISCHER, *B.* **48**, 97 Anm.). Dichte, Viscosität und elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Anilin: Ss., *Ph. Ch.* **83**, 133.

$C_6H_7N + HClO_4$ *(S. 117)*. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in kaltem Alkohol und Aceton und in heißem Eisessig, unlöslich in Äther (SPALLINO, *C.* **1917** II, 368). Explodiert beim Schlagen (SP.) und beim Erhitzen auf 250° (SP.; DATTA, CHATTERJEE, *Soc.* **115**, 1008). — $C_6H_7N + HIO_3$ *(S. 117)*. Wird an der Luft blau (CLARKE, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 1903). Explodiert heftig bei Berührung mit konz. Salpetersäure. — $C_6H_7N + H_2SO_5$. Nicht ganz rein erhalten. Farblos, wird an der Luft allmählich grün, im Lauf einiger Stunden schwarz (D'ANS, FRIEDERICH, *Z. anorg. Ch.* **73**, 349). Verbrennt beim Erhitzen und hinterläßt eine poröse Kohle. Beim Auflösen in Wasser tritt Geruch nach Nitrosobenzol auf. — $C_6H_7N + HNO_3$ *(S. 117)*. Geht bei 97,6° unter Wärmeaufnahme in eine monokline Modifikation über; die Umwandlung ist umkehrbar (WALLERANT, *C. r.* **161**, 479). Lösungsvermögen der wäßr. Lösung für Nitrobenzol: v. EULER, *Z. El. Ch.* **23**, 195. Einw. von Acetanhydrid s. S. 137. — $4C_6H_7N + 3V_2O_5 + 4H_2O$. Rotbraune Prismen (PRANDTL, HESS, *Z. anorg. Ch.* **82**, 127; ROSENHEIM, *Z. anorg. Ch.* **96**, 175). Monoklin (P., H.). Verwittert an der Luft rasch (P., H.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol (P., H.). Geht beim Umkrystallisieren aus Wasser in ein vanadinreicheres Salz (hellorangegelbe Prismen) über (R.).

N-Metall-Derivate und Verbindungen mit Metallsalzen und komplexen Säuren.

$C_6H_7N + CuS_2O_3$. Dunkelgrüne Würfel (ROSSI, *G.* **42** II, 186, 187). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Wird durch Wasser zersetzt. Gibt beim Belichten oder beim Erwärmen mit verd. Salzsäure Kupfersulfid. — $C_6H_7N + HBr + AuBr_3$. Tiefbraune Prismen (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 375). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol. — Calciumdianilid, Calciumanilid $(C_6H_5 \cdot NH)_2Ca$ *(S. 116)*. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol Anilin mit $^1/_2$ Mol Calciumhydrid unter Luftabschluß (EBLER, D.R.P. 283597; *C.* **1915** I, 1102; *Frdl.* **12**, 122). — $2C_6H_7N + ZnCl_2$ *(S. 125)*. F: 246° (MOTYLEWSKI, *Anz. Krakau. Akad.* **1916** [2A], 169). Über thermische Zersetzung vgl. REDDELIEN, *A.* **388**, 193. — $2C_6H_7N + ZnBr_2$ *(S. 125)*. F: 243° (M.). — $2C_6H_7N + ZnI_2$ *(S. 125)*. F: 235—236° (M.). — $2C_6H_7N + Zn(SCN)_2$. Krystalle (RE., *A.* **388**, 198). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und in Alkohol, löslich in Äther. — $2C_6H_7N + HgBr_2$ *(S. 126)*. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 110°; Schmelzpunkte von Gemischen mit Anilin und mit der nachfolgenden Verbindung: STARONKA, *C.* **1910** II, 1743. — $C_6H_7N + HgBr_2$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 124°; Schmelzpunkte von Gemischen mit der vorangehenden Verbindung und mit $HgBr_2$: ST. — $2C_6H_7N + HgI_2$ *(S. 126)*. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 58,6°; bildet mit Anilin ein bei —11,5° schmelzendes Eutektikum (PEARCE, FRY, *J. phys. Chem.* **18**, 674). Schmelzpunkte von Gemischen mit Anilin und mit HgI_2: P., F.; ST. — $C_6H_7N + HgI_2$ (?). Vgl. dazu P., F. — $2C_6H_7N + Hg(NO_3)_2 + H_2O$. Gelbliche Krystalle. Zersetzt sich unterhalb 100° (RÂY, RAKSHIT, DATTA, *Soc.* **101**, 618). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 30°: RÂY, DHAR, DE, *Soc.* **101**, 1554. — $2C_6H_7N + Hg(CN)_2$ *(vgl. S. 126)*. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: ca. 90° (ST., *C.* **1910** II, 1743). Bildet mit Anilin eine metastabile Verbindung $4C_6H_7N + Hg(CN)_2$.

$C_6H_7N + BBr_3$. *B.* Aus den Komponenten in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung (JOHNSON, *J. phys. Chem.* **16**, 13). Amorph. Zersetzt sich an der Luft. — Salz der Brenzcatechinborsäure (Ergw. Bd. VI, S. 380). *B.* Aus Anilin, Brenzcatechin und Borsäure in Wasser (BÖESEKEN, *R.* **37**, 188, 193). Nadeln. — Anilinverbindung des Aluminiumanilids $(C_6H_5 \cdot NH)_3Al + 3C_6H_7N$. *B.* Durch Kochen von 5 Tln. Aluminiumspänen mit 100 Tln. Anilin (BASF, D. R. P. 287601; *C.* **1915** II, 992; *Frdl.* **12**, 123). Krystalle. — Aluminiumanilid $(C_6H_5 \cdot NH)_3Al$. *B.* Durch Erhitzen von 30 Tln. Aluminiumspänen mit 100 Tln. Anilin auf 150° (BASF). Oxydation an der Luft: BASF. — Durch thermische Analyse wurden die folgenden Verbindungen mit Aluminiumbromid nachgewiesen: $4C_6H_7N + AlBr_3$ (F: 122°), $2C_6H_7N + AlBr_3$ (F: 105°), $3C_6H_7N + 2AlBr_3$ (F: 114°), $C_6H_7N + AlBr_3$ (F: 90°) (KABLUKOW, SSACHANOW, Ж. **41**, 1758; *C.* **1910** I, 912). — Salz einer Brenzcatechintitansäure[1]). Vgl. darüber HAUSER, LEVITE, *B.* **48**, 219. — Salz einer Pyrogallol-

[1]) Vgl. hierzu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] die Arbeit von ROSENHEIM, REIBMANN, SCHENDEL, *Z. anorg. Ch.* **196**, 167.

titansäure. Vgl. darüber H., L. — $2C_6H_7N + 2HCl + SnCl_2$ *(S. 127)*. Tafeln. F: 160°, zersetzt sich bei raschem Erhitzen gegen 219° (DRUCE, *Chem. N.* **118**, 88). Wird durch warmes Wasser hydrolysiert. — $C_6H_7N + HCl + SnCl_2 + H_2O$ *(S. 127)*. Gelbliche Prismen. F: 105° (Zers.) (D., *Chem. N.* **118**, 88). Wird durch heißes Wasser hydrolysiert. — $4C_6H_7N + 4HCl + SnCl_4$ *(S. 127)*. Konnte nicht wieder erhalten werden (D., *Chem. N.* **117**, 346). — $2C_6H_7N + 2HCl + SnCl_4$ *(S. 127)*. *B.* Bei der Reduktion von Nitrobenzol, Azobenzol oder Hydrazobenzol mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (D., *Chem. N.* **117**, 346). F: 293° (Zers.). Bei 16° lösen sich 28 g in 100 cm³ Wasser. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig. — $2C_6H_7N + 2HCl + SnCl_4 + 3H_2O$ *(S. 127)*. Schwach rötliche Tafeln (D., *Chem. N.* **117**, 346). — Verbindung mit Triäthylzinnjodid s. S. **146**.

$3C_6H_7N + 3HF + VF_3$. Schwach grünliche Krystalle (COSTACHESCU, *C.* **1910** II, 1283). Nur in Fluorwasserstoff-Atmosphäre haltbar. — $2C_6H_7N + 2HF + VF_3 + H_2O$. Grüne Krystalle (C.). Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Erwärmen. — $4C_6H_7N + VCl_4$. Schwarzes Pulver (MERTES, FLECK, *C.* **1916** I, 528). Fast unlöslich in Wasser. An trockner Luft haltbar. — Salz der Arsenweinsäure $C_6H_7N + H[(AsO)C_4H_4O_6]$. *B.* Aus 1 Mol saurem Anilintartrat und $^1/_2$ Mol Arsentrioxyd in wäßr. Lösung (YVON, *C. r.* **150**, 834; *C.* **1910** II, 334). Hexagonale Tafeln. D: 1,808 (Y.). 100 g Wasser lösen bei 15° 41,8 g, bei 100° ca. 740 g; Löslichkeit in verd. Alkohol: Y. $[\alpha]_D^{18}$ in Wasser: +14,0° (c = 1), +24,1° (c = 2), +45,9° (c = 5), +58,5° (c = 10), +68,8° (c = 30) (Y.). Ist in verdünnter wäßriger Lösung völlig in saures Anilintartrat und arsenige Säure gespalten (Y.). Geht beim Erhitzen auf 100° in ein Anilid über (Y.). Wirkung auf Trypanosomen: LAVERAN, *C. r.* **151**, 580. — Bei der thermischen Analyse des Systems Anilin-Antimontrichlorid beobachtete MENSCHUTKIN (Ж. **44**, 1130; *C.* **1912** II, 1438) die Additionsverbindungen $6C_6H_7N + SbCl_3$ (Nadeln; zersetzt sich bei 7—8°), $4C_6H_7N + SbCl_3$ (Tafeln, F: 80° [Zers.]), $3C_6H_7N + SbCl_3$ *(vgl. S. 127)* (F: 88°), $2C_6H_7N + SbCl_3$ (Tafeln, F: 95°) und $C_6H_7N + SbCl_3$ (Tafeln oder Nadeln, F: 100,5°); die erste gibt mit Anilin ein Eutektikum bei 99 Gew.-% Anilin und —7,2°; die letzte gibt mit Antimontrichlorid ein Eutektikum bei 12 Gew.-% Anilin und 31°. Nach MAY (*Soc.* **99**, 1384) schmilzt die Verbindung $3C_6H_7N + SbCl_3$ unter Zersetzung bei 130—170°. — $3C_6H_7N + 2HCl + SbCl_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 170—175° (Zers.) (MAY). — Salz der Antimonylweinsäure $C_6H_7N + H[(SbO)C_4H_4O_6]$ *(S. 127)*. *B.* Aus saurem Anilintartrat und Antimontrioxyd (YVON, *C. r.* **150**, 283; *C.* **1910** I, 1544). Krystallisiert aus Wasser bei 35° in wasserfreien hexagonalen Prismen, bei 15° in Prismen mit 1 H_2O, die an der Luft verwittern. D^{18}: 2,112 (wasserfrei); D^{20}: 1,569 (wasserhaltig) (Y.). 1 g wasserfreies Salz löst sich bei 15° in 6,36, bei 100° in 0,57 g Wasser (Y.). $[\alpha]_D^{2}$: +121,3° (für wasserfreies Salz; c = 2—5). Wirkung auf Trypanosomen: LAVERAN, *C. r.* **151**, 580.

$2C_6H_7N + 2HCl + TeCl_4$ *(S. 127)*. Gelbe Nadeln (GUTBIER, FLURY, *J. pr.* [2] **86**, 155). — $2C_6H_7N + 2HBr + TeBr_4$ *(S. 127)*. Vgl. noch G., F., *J. pr.* [2] **86**, 161. — $2C_6H_7N + Cr(SCN)_3 + 2NH_3(?)$ *(S. 127)*. Ist ein Gemisch aus den Salzen $C_6H_7N + H[Cr(SCN)_3(HO)(NH_3)_2]$ und $[(C_6H_7N)Cr(SCN)_3(NH_3)_2]$ (WERNER, *B.* **49**, 1544). — Salz der Dioxalatoäthylendiaminchromisäure (vgl. Ergw. Bd. III/IV, S. 401) $C_6H_7N + H[Cr(C_2H_8N_2)(C_2O_4)_2]$. Rubinrote Nadeln (aus Wasser) (W., *A.* **406**, 294). Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $2C_6H_7N + 2HCl + WOCl_3$. Grüne oder blaugraue Schuppen (COLLENBERG, *Z. anorg. Ch.* **102**, 270). Zersetzt sich beim Erhitzen. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol und Methanol. Ziemlich schwer löslich in konz. Salzsäure. — $2C_6H_7N + H_2C_2O_4 + 2U(C_2O_4)_2$ (MAZZUCCHELLI, D'ALCEO, *R. A. L.* [5] **21** II, 624). — $C_6H_7N + UO_3 + 5H_2O$. *B.* Aus Uranylnitrat und Anilin in Alkohol (INGHILLERI, *C.* **1912** I, 983). Gibt bei 100° 4 H_2O ab. — $2C_6H_7N + H_2SO_4 + UO_4 + H_2O$. Gelbe Krystalle (I.). Färbt sich am Licht grün. Unlöslich in Wasser, löslich in verd. Säuren. — Über weitere Salze mit Uranperoxyd vgl. I.

$2C_6H_7N + 2HCl + FeCl_2 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Färbt sich bei 90° unter Zersetzung schwarz (MC KENZIE, *Am.* **50**, 330). — $2C_6H_7N + FeSO_4$. Amorphes Pulver (SPACU, *C.* **1914** II, 608). Zersetzt sich am Licht. Schwer löslich in Methanol. Wird durch Säuren zersetzt. — Anilin-ferrodithiooxalat $2C_6H_7N + Fe(C_2HO_2S_2)_2 + H_2O$. Schwarze Nadeln (ROBINSON, JONES, *Soc.* **101**, 72). Zersetzt sich langsam unter Bildung von Oxanilid. — $6C_6H_7N + 6HCl + FeCl_3$. Gelbe Prismen oder Nadeln (MC K., *Am.* **50**, 315). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und in verd. Säuren unter Zersetzung. — $6C_6H_7N + 6HCl + FeCl_3 + 2H_2O$. Orangefarbige Krystalle (aus konz. Salzsäure) (MC K., *Am.* **50**, 319). — $2C_6H_7N + 2HCl + FeCl_3$. Grüne Nadeln oder braune Prismen (MC K., *Am.* **50**, 313). — $2C_6H_7N + 2HCl + FeCl_3 + H_2O$. Grüne Nadeln (MC K., *Am.* **50**, 314). — $5C_6H_7N + Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O$. Hellrotbraunes Pulver (SP., *C.* **1914** II, 608). Unlöslich in Alkohol, Äther und Toluol. Löslich in heißer Essigsäure und in verd. Schwefelsäure. — Anilin-kobaltidithiooxalat $3C_6H_7N + Co(C_2HO_2S_2)_3 + 2H_2O$. Dunkelbraune Oktaeder (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 200° unter Bildung von Oxanilid und anderen Verbindungen (R., J., *Soc.* **101**, 74). — $2C_6H_7N + NiI_2$. Olivgrüne Krystalle (EPHRAIM, LINN, *B.* **46**, 3755). Bildet ein hellblaues Alkoholat. — Anilin-nickelodithiooxalat $2C_6H_7N + Ni(C_2HO_2S_2)_2$. Rötlichbraunes, mikrokrystallinisches Pulver (R., J., *Soc.* **101**, 67). Zersetzt sich bei 180—210°. Unlöslich in Anilinhydro-

chlorid-Lösung. — Anilin-nickelodithiomalonat $2C_6H_7N + Ni(C_3H_3O_2S_2)_2 + H_2O$. Schokoladenbraune Nadeln (J., R., *Soc.* **101**, 937). — Anilin-rhodidithiooxalat $3C_6H_7N + Rh(C_2HO_2S_2)_3 + H_2O$. Orangerote Nadeln (R., J., *Soc.* **101**, 76). — Anilin-pallado-dithiooxalat $2C_6H_7N + Pd(C_2HO_2S_2)_2$. Gelber, mikrokrystallinischer Niederschlag (R., J., *Soc.* **101**, 72). — Anilin-palladodithiomalonat $2C_6H_7N + Pd(C_3H_3O_2S_2)_2$. Nadeln oder Tafeln (J., R., *Soc.* **101**, 938). — $2C_6H_7N + 2HCl + OsCl_4$. Bräunlichrote rhombische Blättchen (Gutbier, *B.* **44**, 309). Löslich in kaltem Wasser und in verd. Salzsäure, schwer löslich in Alkohol. — $2C_6H_7N + 2HBr + OsBr_4$. Schwarze Nadeln (G., Mehler, *Z. anorg. Ch.* **89**, 323). — $2C_6H_7N + 2HBr + PtBr_4$. Gelblichrote Schuppen. Schmilzt nicht bis 260° (G., *B.* **43**, 3230). — $2C_6H_7N + 2HI + PtI_4$. Schwarzes Pulver. Löslich in Wasser mit dunkelroter Farbe (Datta, *Soc.* **103**, 428).

Salze und additionelle Verbindungen aus Anilin und organischen Stoffen, die an früheren Stellen dieses Handbuches abgehandelt sind.

Vorbemerkung. Die Anordnung der nachfolgenden Verbindungen weicht teilweise von der im *Hptw.* gewählten Anordnung ab; hier werden zuerst die Verbindungen von Anilin mit Kohlenwasserstoffen bezw. deren Derivaten behandelt, dann die Verbindungen mit Alkoholen und Phenolen, mit Oxoverbindungen, mit Carbonsäuren, mit Sulfonsäuren und mit Organometallverbindungen, wobei aliphatische von cyclischen Stoffen nicht getrennt werden.

Verbindung mit 1.3-Dinitro-benzol $C_6H_7N + C_6H_4O_4N_2$ *(vgl. S. 115)*. Rote Krystalle (van Romburgh, *C.* **1911 II**, **444**; Ostromysslenski, *J. pr.* [2] **84**, 500). F: 44,2° (Kremann, Grasser, *M.* **37**, 771), 41—42° (van R.). Erniedrigung des Schmelzpunkts durch Zusatz von Anilin und von Nitrobenzol: K., G. Zerfällt beim Aufbewahren an der Luft (van R.; O.) oder im Vakuum (O.) oder bei der Einw. von Lösungsmitteln (O.) in die Komponenten; ist in geschlossenen Gefäßen längere Zeit haltbar (O.). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-stilben $C_6H_7N + C_{14}H_9O_6N_3$. Orangerote Blättchen. F: 103—105° (Pfeiffer, *A.* **412**, 305). Zerfällt an der Luft in die Komponenten.

Salz des Phenols, Anilinphenolat $C_6H_7N + C_6H_6O$ *(S. 120)*. F: 30,6°; Erniedrigung des Schmelzpunktes durch Zusatz von Anilin und Phenol: Woano, Ж. **48**, 80; *C.* **1922 III**, 1377. Fließdruck bei 15—20°: Kurnakow, Shemtschushny, Ж. **45**, 1034; *C.* **1913 II**, 1727. — Salz des 2-Chlor-phenols $C_6H_7N + C_6H_5OCl$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 29,4° (Bramley, *Soc.* **109**, 480). Bildet Eutektika mit Anilin (F: —12°; 90,3 Mol.-% Anilin) und mit 2-Chlor-phenol (F: —1,8°; 16,2 Mol.-% Anilin). — Salz des 4-Nitro-phenols $C_6H_7N + C_6H_5O_3N$ *(S. 120)*. Hellgelbe Prismen. F: 41—42° (Ostromysslenski, *J. pr.* [2] **84**, 501). — Salz des 2-Brom-4-nitro-phenols $C_6H_7N + C_6H_4O_3NBr$. Schwach grünlichgelbe Krystalle (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 55—69° (van Erp, *R.* **29**, 225). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. Wird durch heißes Wasser zersetzt. Zerfällt im Vakuum über Schwefelsäure in die Komponenten. — Salz des 4.6-Dibrom-2-nitro-phenols $C_6H_7N + C_6H_3O_3NBr_2$. Orangefarbige Krystalle (aus Benzin). F: ca. 87° (Zers.) (van E., *R.* **29**, 208). Sehr leicht löslich in Benzol, schwer in Anilin und in kaltem Alkohol. — Salz des 2.6-Dibrom-4-nitro-phenols $C_6H_7N + C_6H_3O_3NBr_2$. Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 155,5° (van E., *R.* **29**, 230). Löst sich in organischen Lösungsmitteln und in Wasser in der Kälte schwer, in der Hitze leicht. Wird durch siedendes Wasser sehr langsam zersetzt. — Salz des 2.4-Dinitro-phenols $C_6H_7N + C_6H_4O_5N_2$ *(S. 120)*. Bei der thermischen Analyse des Systems Anilin + 2.4-Dinitro-phenol fand Kremann (*M.* **27**, 629) den Schmelzpunkt 75°. Erniedrigung des Schmelzpunkts durch Zusatz von Anilin und von Nitrobenzol: K., Grasser, *M.* **37**, 771. — Salz des 6-Brom-2.4-dinitro-phenols $C_6H_7N + C_6H_3O_5N_2Br$. Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 151° (van E., *R.* **29**, 236). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und siedendem Wasser, schwer in Benzol und Petroläther. — Salz des 4-Brom-2.6-dinitro-phenols $C_6H_7N + C_6H_3O_5N_2Br$. Orangefarbene Krystalle (aus Benzol). F: 137,3—137,7° (van E., *R.* **29**, 216). Sehr leicht löslich in Essigester, leicht in heißem Wasser und kaltem Alkohol, schwer in kaltem Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. — Salz des 2.4.6-Trinitro-phenols, Anilinpikrat $C_6H_7N + C_6H_3O_7N_3$ *(S. 120)*. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol: Goldschmidt, Thuesen, *Ph. Ch.* **81**, 38. — Salz des m-Kresols $C_6H_7N + C_7H_8O$ *(S. 120)*. F: —14,2° (Kremann, Borjanovics, *M.* **37**, 64). Bildet Eutektika mit m-Kresol (F: —30°; 30 Mol.-% Anilin) und mit Anilin (F: —30°; 77 Mol.-% Anilin) (K., *M.* **27**, 97). Erniedrigung des Schmelzpunkts durch Zusätze von Alkohol, Äthylacetat und Benzol: K., B. — Salz des 6-Chlor-2.4-dinitro-3-oxy-toluols. Orangegelbe Nadeln. F: 136° (v. Walther, Zipper, *J. pr.* [2] **91**, 414). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Verbindung mit 2′.4′-Dinitro-4-methoxy-stilben $C_6H_7N + 2C_{15}H_{12}O_5N_2$. Orangerote Nadeln. Zerfällt beim Erhitzen (Pfeiffer, *B.* **48**, 1805). — Salz der Brenzcatechinborsäure s. S. 141; Salz einer Brenzcatechin-titansäure s. S. 141. — Salz der Dithioresorcin-

S.S-diessigsäure $C_6H_7N + C_{10}H_{10}O_4S_2$. Krystalle. F: 134° (FINZI, G. 44 I, 583). Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 102—105°. — Salz des Hydrochinons $2C_6H_7N + C_6H_6O_2$ *(S. 121)*. Vgl. a. MÖRNER, H. 69, 361 Anm. 3. — Salz des 2.6-Dinitro-hydrochinons $C_6H_7N + C_6H_4O_6N_2$. Dunkelrote Nadeln (aus Wasser). F: 102—103° (Zers.) (RICHTER, B. 46, 3437). Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Salz des 2.6-Dinitro-hydrochinon-4-acetats $C_6H_7N + C_8H_6O_7N_2$. Orangefarbene Nadeln. F: 120° (Zers.) (R., B. 46, 3438). — Salz des Azidohydrochinons $2C_6H_7N + C_6H_5O_2N_3$. Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich bei 125° (OLIVERI-MANDALÀ, G. 45 II, 123). Oxydiert sich an der Luft allmählich. — Salz der Dithiohydrochinon-S.S-diessigsäure $2C_6H_7N + C_{10}H_{10}O_4S_2$. Prismen (aus Alkohol). Erweicht bei 123°, schmilzt bei 163° (FINZI, G. 44 I, 586). — Salz des Pyrogallols $2C_6H_7N + C_6H_6O_3$ *(S. 121)*. F: 49°; bildet Eutektika mit Anilin (F: —13°; 88 Gew.-% Anilin) und mit Pyrogallol (F: 48,4°; 52 Gew.-% Anilin) (KREMANN, ZECHNER, M. 39, 786, 793). — Salz einer Pyrogallol-titansäure s. S. 141.

S. 120, Zeile 4 v. u. statt „14,6°" lies „—14,6°".

Verbindung mit 2'.4'-Dinitro-desoxybenzoin $C_6H_7N + C_{14}H_{10}O_5N_2$. Goldgelbe Blättchen. F: ca. 91° (PFEIFFER, A. 412, 302). Verwittert an der Luft. — Verbindung mit 2'.4'-Dinitro-4-methyl-desoxybenzoin $C_6H_7N + C_{15}H_{12}O_5N_2$. Gelbe Nadeln. F: 68° (PF., A. 412, 304). — Verbindung mit 3.3.5-Tribrom-cyclopentantrion-(1.2.4) (Xanthogallolsäure). Krystalle. F: ca. 70° (MOORE, THOMAS, Am. Soc. 39, 1004). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Wird durch heißes Wasser zersetzt. Gibt beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol oder Essigsäure Xanthogallolsäureanil (S. 183). Liefert mit Anilin in Alkohol Oxanilid. — Verbindung mit dem Dimethylacetal des 3.3.5-Tribrom-cyclopentantrions-(1.2.4). Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 152—154° (Zers.) (M., TH., Am. Soc. 39, 996; vgl. a. Ergw. Bd. VI, S. 539). — Verbindung mit 2'.4'-Dinitro-4-methoxy-desoxybenzoin $C_6H_7N + C_{15}H_{12}O_6N_2$. Gelbe Nadeln. F: ca. 87° (PF., A. 412, 305). Verwittert an der Luft. — Salz des 3-Brom-2-oxy-naphthochinons-(1.4) $C_6H_7N + C_{10}H_5O_3Br$ *(S. 121)*. F: 166,5° (Zers.) (MILLER, Ж. 43, 444; C. 1911 II, 283).

Verbindungen mit Mercuricyanid s. S. 141. — Anilinacetat $C_6H_7N + C_2H_4O_2$ *(S. 118)*. Kryoskopisches Verhalten von Anilinacetat und von Gemischen mit Pyridinacetat in Eisessig: SSACHANOW, Ж. 48, 369; C. 1924 I, 2409. Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol: HÄGGLUND, C. 1911 II, 825; J. Chim. phys. 10, 224. Farbe von Methylorange in wäßr. Lösungen von Anilinacetat: TIZARD, Soc. 97, 2490. — Salz der Trichloressigsäure $C_6H_7N + C_2HO_2Cl_3$ *(S. 118)*. Einfluß auf die Geschwindigkeit der Zersetzung von Diazoessigester in Alkohol und in verd. Alkohol: BRAUNE, Ph. Ch. 85, 208. — Salz der α.α.β-Trichlor-buttersäure $C_6H_7N + C_4H_5O_2Cl_3$. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol: GOLDSCHMIDT, THUESEN, Ph. Ch. 81, 38; vgl. G., Z. El. Ch. 22, 14. — Anilinbenzoat $C_6H_7N + C_7H_6O_2$ *(S. 122)*. Ist nach BASKOW (Ж. 45, 1608; C. 1914 I, 134) nur unterhalb 56° existenzfähig. — Salz der α.α.β-Trichlor-hydrozimtsäure $C_6H_7N + C_9H_7O_2Cl_3$. F: 170° (STOERMER, HEYMANN, B. 46, 1262). — Salz der cis-2-Chlor-zimtsäure. Nadeln (aus Ligroin). F: 136° (ST., B. 44, 659). — Salz der trans-α-Chlor-zimtsäure $C_6H_7N + C_9H_7O_2Cl$ (Ergw. Bd. IX, S. 239). Nadeln (aus Benzol). F: 137° (ST., H., B. 46, 1257). — Salz der cis-α-Chlor-zimtsäure $C_6H_7N + 2C_9H_7O_2Cl$ (Ergw. Bd. IX, S. 239). Nadeln (aus Ligroin). F: 96° (ST., H., B. 46, 1257). — Salz der trans-α.β-Dichlor-zimtsäure $C_6H_7N + C_9H_6O_2Cl_2$ (Ergw. Bd. IX, S. 240). Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 121° (ST., H., B. 46, 1263). — Salz der cis-α.β-Dichlor-zimtsäure $C_6H_7N + C_9H_6O_2Cl_2$ (Ergw. Bd. IX, S. 240). Nadeln (aus Benzol). F: 129° (ST., H., B. 46, 1263). — Salz der trans-α-Brom-zimtsäure $C_6H_7N + C_9H_7O_2Br$ (Ergw. Bd. IX, S. 241). Nadeln (aus Benzol). F: 132° (ST., H., B. 46, 1258). — Salz der cis-α-Brom-zimtsäure $C_6H_7N + 2C_9H_7O_2Br$ (Ergw. Bd. IX, S. 242). Schuppen (aus Ligroin). F: 102° (ST., H., B. 46, 1259). — Salz der trans-α.β-Dibrom-zimtsäure $C_6H_7N + C_9H_6O_2Br_2$ (Ergw. Bd. IX, S. 242). Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 128° (ST., H., B. 46, 1264). — Salz der cis-α.β-Dibrom-zimtsäure $C_6H_7N + C_9H_6O_2Br_2$ (Ergw. Bd. IX, S. 243). Nadeln (aus Benzol). F: 126° (ST., H., B. 46, 1265). — Salz der bei 162—163° schmelzenden α-Jod-zimtsäure $C_6H_7N + C_9H_7O_2I$ (Ergw. Bd. IX, S. 244). Gelbliche Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 108° (JAMES, Soc. 103, 1371). — Salz der bei 130° unter Zersetzung schmelzenden α-Jod-zimtsäure $C_6H_7N + 2C_9H_7O_2I$ (Ergw. Bd. IX, S. 245). Krystalle (aus Benzol + Petroläther). Zersetzt sich oberhalb 120° (J., Soc. 103, 1374). — Salz der α-Methyl-cis-zimtsäure $C_6H_7N + C_{10}H_{10}O_2$ (Ergw. Bd. IX, S. 255). Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 74—74,5° (ST., VOHT, A. 409, 54). — Salz der niedrigerschmelzenden 4-Methyl-zimtsäure $C_6H_7N + 2C_{10}H_{10}O_2$. Nadeln (aus Aceton oder verd. Methanol). F: 86—87° (ST., GRIMM, LAAGE, B. 50, 979). —Salz der α-Äthyl-cis-zimtsäure $C_6H_7N + C_{11}H_{12}O_2$. Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 81° (ST., V., A. 409, 58).

Neutrales Anilinoxalat $2C_6H_7N + C_2H_2O_4$ *(S. 118)*. Vgl. dazu WISLICENUS, SILBERSTEIN, B. 43, 1832. — Verbindung aus Anilin und Uranyloxalat s. S. 142. —

Salz der Dithiooxalsäure. Nicht rein erhalten. Orangefarbene Tafeln (ROBINSON, JONES, *Soc.* **101**, 63). Zersetzt sich rasch. — Verbindungen mit Salzen der Dithiooxalsäure s. S. 142, 143. — Verbindung mit Nitrocyanessigsäureazid $C_6H_7N + C_3HO_3N_5 + H_2O$. Schwach gelbliche Krystalle. Verpufft beim Erhitzen (DARAPSKY, HILLERS, *J. pr.* [2] **92**, 337). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Wird beim Erwärmen mit Wasser zersetzt. — Verbindungen mit Salzen der Dithiomalonsäure s. S. 143. — Salz der α-Cyan-buttersäure. Krystalle. F: 57° (HADLEY, *Am. Soc.* **34**, 927). Sehr leicht löslich in Äther. Zersetzt sich beim Aufbewahren. — Salz der Dijodmaleinsäure $C_6H_7N + C_4H_2O_4I_2$. Zersetzt sich bei ca. 152° (CLARKE, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 1905). Löslich in Wasser mit saurer Reaktion, unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Salz der d-Camphersäure $2C_6H_7N + C_{10}H_{16}O_4 + 1^1/_2H_2O$. Amorph. Erweicht bei 255° bis 260°; $[\alpha]_D^{20}$: +32,5° (in Alkohol; c = 5), +31,8° (in Alkohol; c = 2,5) (HILDITCH, *Soc.* **99**, 228, 236).

Verbindung mit Zinkrhodanid s. S. 141, Verbindung mit Chromirhodanid s. S. 142. — Salz der Dithiocarbäthoxyglykolsäure $C_6H_7N + C_5H_8O_3S_2$. Krystalle. F: 77,5—78° (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **84**, 640). Schwer löslich in heißem Wasser. — Salze der Thiocarbonyl-glykolsäure-thioglykolsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 97): $2C_6H_7N + C_5H_6O_5S_2$. Gelbliche Blättchen. F: 97—97,5° (Ho., *J. pr.* [2] **84**, 643). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich schwer in Äther und kaltem Wasser. — $C_6H_7N + C_5H_6O_5S_2$. Gelbliche Krystalle. F: 110—110,5° (unter schwacher Zers.) (Ho.). Löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in kaltem Wasser. — Salz der α-Äthoxy-diäthylessigsäure $C_6H_7N + C_8H_{16}O_3$. Krystalle (aus Benzol). F: 101° (BLAISE, PICARD, *Bl.* [4] **11**, 590). — Anilinsalicylat $C_6H_7N + C_7H_6O_3$ *(S. 123)*. Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und in verd. Alkohol: HÄGGLUND, *C.* **1911** II, 825; *J. Chim. phys.* **10**, 220, 222; GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **22**, 13. — Salz der α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propionsäure $C_6H_7N + C_9H_9O_3Cl + H_2O$. Blättchen (aus Äther). F: 82° (RASSOW, BURMEISTER, *J. pr.* [2] **84**, 486). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Salz der Allo-4-methoxy-zimtsäure $C_6H_7N + 2C_{10}H_{10}O_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 68° (STOERMER, *B.* **44**, 657). — Salz der Allo-α-phenoxy-zimtsäure $C_6H_7N + C_{15}H_{12}O_3$. Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 98—99° (ST., VOHT, *A.* **409**, 44). — Salz der niedrigerschmelzenden 4-Methoxy-α-phenyl-zimtsäure $C_6H_7N + C_{16}H_{14}O_3$ (Ergw. Bd. X, S. 160). Krystalle (aus Benzol + Petroläther in Gegenwart von Anilin). F: 116° (ST., PRIGGE, *A.* **409**, 32). Zerfällt sehr leicht in die Komponenten. — Salz der 2-Nitro-4′-methoxy-stilben-carbonsäure-(4) $C_6H_7N + C_{16}H_{13}O_5N$. Gelbes Krystallpulver (aus Anilin) (PFEIFFER, *B.* **49**, 2437). — Verbindung mit 2-Nitro-4′-methoxy-4-cyan-stilben $C_6H_7N + 2C_{16}H_{12}O_3N_2$. Orangefarbene Krystalle (PF., *B.* **48**, 1799). — Salz der Allo-4-methoxy-α-phenoxy-zimtsäure $C_6H_7N + C_{16}H_{14}O_4$ (Ergw. Bd. X, S. 214). Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 113° (ST., V., *A.* **409**, 46). — Salz der Äpfelsäure $C_6H_7N + C_4H_6O_5$ *(S. 119)*. F: 132°; Drehungsvermögen der wäßr. Lösung: MINGUIN, *A. ch.* [8] **25**, 153, 155. — Salze der d-Weinsäure: $2C_6H_7N + C_4H_6O_6$. Krystallisiert nach HILDITCH (*Soc.* **99**, 237) mit $3H_2O$, nach CASALE (*G.* **47** I, 274) mit $4H_2O$. F: 184—185° (Zers.) (H.), 191° (korr.; Zers.) (C.). $[\alpha]_D^{20}$: +16,6° (in Wasser; c = 5), +16,1° (in Wasser; c = 2,5) (H., *Soc.* **99**, 229); $[\alpha]_D^{15}$: +14,7° (in Wasser; p = 2—10) (YVON, *C.* **1910** I, 1544); $[\alpha]_D^{15}$: +17,1° (in Wasser; c = 3,4) (C., *R. A. L.* [5] **26** I, 436; *G.* **47** I, 194). — $C_6H_7N + C_4H_6O_6$ *(S. 119)*. Tafeln (aus Wasser). F: 187—188° (korr.; Zers.) (C., *G.* **47** I, 274), 172° (MINGUIN, *A. ch.* [8] **25**, 151). $[\alpha]_D^{15}$: +17,5° (in Wasser; p = 2—10) (Y.); $[\alpha]_D^{18}$: +17,4° (in Wasser; c = 2,4) (C., *R. A. L.* [5] **26** I, 436; *G.* **47** I, 194); über das Drehungsvermögen in 50%igem Alkohol vgl. M. — Salze der Arsenweinsäure und der Antimonylweinsäure s. S. 142. — Salz der Chlorogensäure $C_6H_7N + C_{16}H_{18}O_9$ (Ergw. Bd. X, S. 271). Krystalle (aus Wasser). F: 174° (GORTER, *C.* **1908** I, 868; *A.* **359**, 233). — Salz der Pentaacetylchlorogensäure $C_6H_7N + C_{26}H_{28}O_{14}$ (Ergw. Bd. X, S. 273). Nadeln. F: 142—143° (G., *C.* **1908** I, 868; *A.* **359**, 234).

Salz der Glyoxylsäure $C_6H_7N + C_2H_2O_3 + H_2O$. Gelbliche Blättchen. F: 173° (ISTRATI, MIHAILESCU, *C.* **1912** II, 1275). Löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform. — Salz des „Chloramphiglyoxims" $C_6H_7N + C_2H_3O_2N_2Cl$ (Ergw. Bd. III/IV, S. 216). Nadeln (aus Wasser). F: 114° (unter Braunfärbung) (STEINKOPF, JÜRGENS, *J. pr.* [2] **83**, 469). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser und in Benzol, unlöslich in Benzin. Gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung. Liefert beim Kochen mit Wasser Anilin und Phenylisocyanid. — Salz des Rheins $C_6H_7N + C_{15}H_8O_6$ (Ergw. Bd. X, S. 510). Orangerote Nadeln (TUTIN, CLEVER, *Soc.* **99**, 951).

Salz der Benzolsulfonsäure $C_6H_7N + C_6H_6O_3S$ *(S. 123)*. F: 235—237° (im zugeschmolzenen Röhrchen) (SEYEWETZ, POIZAT, *Bl.* [4] **9**, 252). — Salz der 6-Chlor-3-oxy-toluol-sulfonsäure-(4). Prismen (aus Wasser) (v. WALTHER, DEMMELMEYER, *J. pr.* [2] **92**, 113). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Salz der 6-Brom-3-oxy-toluol-sulfonsäure-(4). Prismen (aus Wasser) (v. W., D., *J. pr.* [2] **92**, 127). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Salz der [d-Campher]-π-sulfonsäure. $[\alpha]_D^{20}$: +23,3°

(in Chloroform; c = 2,5—5) (HILDITCH, *Soc.* **99**, 228). — Salz der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) $C_6H_7N + C_{14}H_8O_5S$. Gelbliche Nadeln. F: 291° (ULLMANN, KERTÉSZ, *B.* **52**, 548). Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, Eisessig, Anilin und Pyridin, unlöslich in Benzol, Aceton und Ligroin. — Salz der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_6H_7N + C_{14}H_8O_5S$. Nadeln. F: 314° (U., K., *B.* **52**, 549). — Salz der Dioxalatoäthylendiaminchromisäure s. S. 142. — Verbindung mit Triäthylzinnjodid $2C_6H_7N + C_6H_{15}ISn$ *(S. 114)*. F: 53—54° (PFEIFFER, *B.* **44**, 1273).

Umwandlungsprodukte des Anilins, deren Konstitution ungewiß ist.

Nigrosin *(S. 130)*. Überführung von Nigrosin in tiefschwarze wasserlösliche Farbstoffe durch Kondensation mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol: STANGE, D. R. P. 233600; *C.* **1911** I, 1335; *Frdl.* **10**, 280; durch Sulfurierung und Nitrierung: ST., D. R. P. 234468; *C.* **1911** I, 1662; *Frdl.* **10**, 281.

Anilinschwarz und seine Vorstufen *(vgl. S. 130)*. Die Untersuchungen von GREEN und Mitarbeitern (G., WOODHEAD, *Soc.* **97**, 2388; **101**, 1117; *B.* **45**, 1955; G., WOLFF, *B.* **44**, 2570; **46**, 33; G., JOHNSON, *B.* **46**, 3769) haben ergeben, daß die von WILLSTÄTTER und Mitarbeitern (WI., MOORE, *B.* **40**, 2665; WI., DOROGI, *B.* **42**, 2147, 4118; WI., CRAMER, *B.* **43**, 2976; **44**, 2162) als „einfach-, zweifach-, dreifach- und vierfach-chinoides Anilinschwarz" betrachteten Produkte nur Vorstufen des wahren, auf der Faser erzeugten Anilinschwarz darstellen und zudem durch nachträgliche Säurebehandlung in anderer Richtung tiefgreifend verändert sind. Die exakte Untersuchung des Oxydationsgrades dieser Produkte hat weiterhin ergeben, daß die Zahl der chinoiden Ringe in diesen Verbindungen jeweilig um 1 zu vermindern ist; das „einfach-chinoide Anilinschwarz" entspricht dem Leukemeraldin (Formel I), das die gemeinsame Leukoverbindung der verschiedenen indaminartigen Vorstufen darstellt; das „zweifach-chinoide Anilinschwarz" entspricht dem Protoemeraldin (Formel II), das „dreifach-chinoide Anilinschwarz" dem Emeraldin (Formel III), das „vierfach-chinoide Anilinschwarz" dem Nigranilin (Formel IV); eine noch höhere Oxydationsstufe liegt in dem Pernigranilin (Formel V) vor. Das „hydrolysierte Schwarz" von WILLSTÄTTER, DOROGI

I. $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (Ringe als Sechsecke gezeichnet)

II. $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N{:}C_6H_4{:}NH$

III. $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N{:}C_6H_4{:}N\cdot C_6H_4\cdot N{:}C_6H_4{:}NH$

IV. $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N{:}C_6H_4{:}N\cdot C_6H_4\cdot N{:}C_6H_4{:}N\cdot C_6H_4\cdot N{:}C_6H_4{:}NH$

V. $C_6H_5\cdot N{:}C_6H_4{:}N\cdot C_6H_4\cdot N{:}C_6H_4{:}N\cdot C_6H_4\cdot N{:}C_6H_4{:}N\cdot C_6H_4\cdot N{:}C_6H_4{:}NH$

VI. $C_6H_5\cdot N{=}$[Phenazin-Ring, N-C_6H_5]$=N$–[Phenazin-Ring, N-C_6H_5]$=N$–[Phenazin-Ring, N-C_6H_5]$-NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$

(*B.* **42**, 2155, 4118) ist nach GREEN (Priv.-Mitt.) aus der Literatur zu streichen. Das auf der Faser durch Oxydation mit Chloraten erzeugte Anilinschwarz („Chloratschwarz") „unvergrünliches Anilinschwarz" entsteht aus seinen Vorstufen, insbesondere dem Nigranilin, durch weitere Kondensation mit Anilin und nachfolgende Oxydation (s. S. 147) und entspricht wahrscheinlich der safraninartigen Formel VI (GREEN, WOLFF, *B.* **46**, 37; G., JOHNSON, *B.* **46**, 3769)[1]); in dem durch Oxydation mit Chromaten erzeugten Anilinschwarz („Einbadschwarz", „Bichromatschwarz") ist die endständige Aminogruppe der Formel VI durch OH ersetzt (G., J., *B.* **46**, 3769, 3777). Zur Konstitution des Anilinschwarz vgl. a. H. TH. BUCHERER, Lehrbuch der Farbenchemie 2. Aufl. [Leipzig 1921], S. 524; H. E. FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 346; E. GRANDMOUGIN in F. ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. Bd. I [Berlin-Wien 1928], S. 478.

Leukemeraldin $C_{48}H_{42}N_8$, s. o., Formel I. — Konstitution nach GREEN, WOODHEAD, *Soc.* **97**, 2400; **101**, 1118; G., WOLFF, *B.* **44**, 2571. — *B.* Durch Reduktion von Emeraldin (S. 147) mit $Na_2S_2O_4$ oder Titantrichlorid (G., Woo., *Soc.* **97**, 2393) oder mit Phenylhydrazin (G., Woo., *Soc.* **97**, 2400; **101**, 1122; *B.* **45**, 1956; G., WOLFF, *B.* **44**, 2577). — Bräunliches oder grauweißes Pulver. Schmilzt nicht bis 350° (G., Woo., *Soc.* **97**, 2400). Fast unlöslich in allen Lösungsmitteln (G., WOLFF, *B.* **44**, 2571). Über das Salzbildungsvermögen vgl. G., JOHNSON, *B.* **46**, 3773. — Ist in trocknem Zustand ziemlich beständig;

[1]) Vgl. ferner die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichten Arbeiten von JOFFE, METRIKINA (Ж. **62**, 1101, 1115; *C.* **1930** II, 3544, 3545), in denen die von GREEN aufgestellte Formel des Anilinschwarz wieder in Zweifel gezogen wird. Die vorgebrachten Argumente scheinen indessen zu einem solchen Zweifel nicht zu berechtigen.

färbt sich in feuchtem Zustand an der Luft blau (G., Woo.) und geht dabei in Protoemeraldin (s. u.) über (G., Woo., *Soc.* **101**, 1118; G., Priv.-Mitt.). Läßt sich durch Titantrichlorid nicht weiter reduzieren (G., Woo., *Soc.* **101**, 1122).

Protoemeraldin $C_{48}H_{40}N_8$, s. Formel II auf S. 146. Konstitution nach GREEN, WOLFF, *B.* **44**, 2571; G., WOODHEAD, *Soc.* **101**, 1118. — *B.* Durch Einw. von Luft auf feuchtes Leukemeraldin (S. 146) (G., Woo.; G., Priv.-Mitt.). Durch Reduktion von Emeraldin (G., Priv.-Mitt.). — Violett; löslich in $80^0/_0$iger Essigsäure mit grüner Farbe; bildet gelbgrüne Salze (G., Woo.).

Emeraldin $C_{48}H_{38}N_8$, s. Formel III auf S. 146. Konstitution nach GREEN, WOODHEAD, *Soc.* **97**, 2395; **101**, 1118; G., WOLFF, *B.* **44**, 2571. — *B.* Durch Oxydation von Anilin mit Natriumchlorat bei Gegenwart von Vanadiumchlorid in salzsaurer Lösung (G., Woo., *Soc.* **97**, 2392; **101**, 1121; *B.* **45**, 1956; G., WOLFF, *B.* **44**, 2576). Durch Oxydation von Anilin oder 4-Amino-diphenylamin mit Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Ferrosulfat in salzsaurer Lösung (G., Woo., *Soc.* **97**, 2392). Salze des Nigranilins gehen, namentlich in der Wärme, leicht in Salze des Emeraldins über (G., Woo., *Soc.* **97**, 2397). — Indigoblaues Pulver. Unlöslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, leicht löslich in $80^0/_0$iger Essigsäure und in $60^0/_0$iger Ameisensäure; die Lösungen sind gelblichgrün und scheiden auf Zusatz von Mineralsäuren oder Salzen grüne Niederschläge aus (G., Woo., *Soc.* **97**, 2393; vgl. G., WOLFF, *B.* **44**, 2576); bei 100° getrocknetes Emeraldin ist in $80^0/_0$iger Essigsäure schwerer löslich (G., Woo., *Soc.* **101**, 1121; *B.* **45**, 1956). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlichviolett und scheidet auf Zusatz von Wasser ein grünes Sulfat aus (G., Woo., *Soc.* **97**, 2393). Emeraldin bildet mit Salzsäure ein beständiges Bis-hydrochlorid und ein nur in Gegenwart von überschüssiger Salzsäure beständiges Tris-hydrochlorid (G., JOHNSON, *B.* **46**, 3773). — Oxydiert sich in feuchtem Zustand an der Luft zu Nigranilin (s. u.) (G., WOLFF, *B.* **44**, 2577; G., Woo., *Soc.* **101**, 1121; *B.* **45**, 1956). Liefert bei der Oxydation mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd in ammoniakalischer Lösung Nigranilin, mit einem Überschuß an Chromsäure oder Ammoniumpersulfat in Essigsäure oder Ameisensäure Pernigranilin (s. u.) (G., Woo., *Soc.* **97**, 2396, 2398). Gibt bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$, Titantrichlorid oder Phenylhydrazin Leukemeraldin (S. 146) (G., Woo., *Soc.* **97**, 2393, 2400; **101**, 1122; *B.* **45**, 1956; G., WOLFF, *B.* **44**, 2577).

Nigranilin $C_{48}H_{36}N_8$, s. Formel IV auf S. 146. Konstitution nach GREEN, WOODHEAD, *Soc.* **97**, 2398; **101**, 1118; G., WOLFF, *B.* **44**, 2571. — *B.* Durch Oxydation von Emeraldin (s. o.) mit Wasserstoffperoxyd in ammoniakalischer Lösung (G., Woo., *Soc.* **97**, 2396; G., WOLFF, *B.* **46**, 40). Bildung aus Anilin s. S. 136. — Blauschwarzes Pulver. Löslich in Pyridin, $80^0/_0$iger Essigsäure und $60^0/_0$iger Ameisensäure mit blauer Farbe (G., Woo., *Soc.* **97**, 2397). Bildet mit Salzsäure ein Bis-hydrochlorid und ein nur in Gegenwart von überschüssiger Salzsäure beständiges Tris-hydrochlorid (G., JOHNSON, *B.* **46**, 3773). — Gibt bei der Oxydation mit einem Überschuß an Chromsäure oder Ammoniumpersulfat in Essigsäure oder Ameisensäure Pernigranilin (s. u.) (G., Woo., *Soc.* **97**, 2398). Verbraucht bei der Reduktion mit Titantrichlorid (G., Woo., *Soc.* **97**, 2397) oder mit Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur (G., WOLFF, *B.* **44**, 2577) die 6 Atomen Wasserstoff entsprechende Menge Reduktionsmittel. Nigranilin oxydiert p-Phenylendiaminhydrochlorid und Anilinhydrochlorid zu Indamin, 4.4′-Bis-dimethylamino-triphenylmethan zu Malachitgrün (G., WOLFF, *B.* **46**, 38). Beim Erwärmen mit Essigsäure oder Ameisensäure, beim Verdünnen der Lösung in konz. Schwefelsäure mit Wasser und beim Erwärmen der Salze des Nigranilins entstehen p-Chinon und Salze des Emeraldins (G., Woo., *Soc.* **97**, 2397). Nigranilin gibt in saurer Lösung mit 1 Mol Anilin eine Verbindung $C_{54}H_{43}N_9$, die die nebenstehende Gruppierung enthält; reagiert analog mit m- und p-Brom-anilin, o- und m-Toluidin, β-Naphthylamin, Tolidin und 4.4′-Diamino-diphenylmethan (G., WOLFF, *B.* **46**, 39, 40). Bei mehrmaliger Einw. von Anilin und nachfolgender Oxydation der jeweiligen Reaktionsprodukte mit Chromsäure treten insgesamt 3 Mol Anilin unter Bildung von Anilinschwarz („Chloratschwarz", s. u.) in Reaktion; bei analoger Einw. von p-Brom-anilin erhält man ein Tribromderivat des Anilinschwarz (S. 148) (G., WOLFF, *B.* **46**, 44, 47). Nigranilin reagiert nicht mit Dimethylanilin (G., WOLFF, *B.* **46**, 41), Äthylanilin und Äthyl-o-toluidin (G., J., *B.* **46**, 3770). — Die Salze sind blau und zersetzen sich sehr leicht (s. o.) (G., Woo., *Soc.* **97**, 2397).

Pernigranilin $C_{48}H_{34}N_8$, s. Formel V auf S. 146. Konstitution nach GREEN, WOODHEAD, *Soc.* **97**, 2398; **101**, 1119; G., WOLFF, *B.* **44**, 2572. — *B.* Bei der Oxydation von Emeraldin (s. o.) oder Nigranilin (s. o.) mit einem Überschuß an Chromsäure oder Ammoniumpersulfat in Essigsäure oder Ameisensäure (G., Woo., *Soc.* **97**, 2398). — Purpurbraun. Löslich in $80^0/_0$iger Essigsäure und in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (G., Woo.; G., WOLFF). — Sehr unbeständig; die freie Base und die Salze zersetzen sich sehr leicht und gehen dabei teilweise in die niedrigeren Oxydationsstufen über (G., Woo.; G., WOLFF).

Durch Oxydation mit Chloraten hergestelltes Anilinschwarz, „Chloratschwarz", „unvergrünliches Anilinschwarz" $C_{66}H_{45}N_{11}$, s. Formel VI auf S. 146.

B. Aus Nigranilin (S. 147) durch mehrmalige Behandlung mit Anilinhydrochlorid in Wasser und nachfolgende Oxydation mit Chromsäure in Eisessig (GREEN, WOLFF, *B.* **46**, 47); ein damit identisches Produkt erhält man, wenn man nach dem Kupferchlorat-Verfahren mit Anilinschwarz gefärbte Baumwolle in konz. Schwefelsäure auflöst und die Lösung in Eiswasser einträgt (G., W., *B.* **46**, 48). Bildung von „Anilinschwarz" aus Anilin s. S. 136. — Schwarzes Pulver. Enthält anscheinend 1 Mol H_2O. Löslich in 80%iger Essigsäure mit grünlich-blauschwarzer Farbe (G., W.). Liefert mit Salzsäure ein Bis-hydrochlorid und ein nur in Gegenwart von überschüssiger Salzsäure beständiges Tris-hydrochlorid (G., JOHNSON, *B.* **46**, 3773). Gibt bei Einw. von Bleidioxyd und verd. Schwefelsäure ca. 5 Mol Chinon (G., J., *B.* **46**, 3771). Einw. von salpetriger Säure: G., J., *B.* **46**, 3774.

Durch Oxydation mit Chromaten hergestelltes Anilinschwarz, „Bichromatschwarz", „Einbadschwarz" $C_{66}H_{44}ON_{10}$. Konstitution s. S. 146. — *B.* Entsteht bei der Oxydation von Anilin mit Natriumdichromat oder Kaliumdichromat in mäßig saurer, allmählich neutral werdender Lösung (GREEN, JOHNSON, *B.* **46**, 3775, 3776). — Violettschwarzer Niederschlag. Enthält nach dem Trocknen bei 140° anscheinend 1 Mol H_2O. Löslich in 90%iger Ameisensäure und in 80%iger Essigsäure mit schwärzlichgrüner Farbe; die Löslichkeit in Essigsäure ist geringer als die des Chloratschwarz. Die Lösung in Ameisensäure wird beim Erhitzen auf 100° indigoblau. Addiert auch in Gegenwart von überschüssiger Salzsäure nur 2 Mol HCl. — Über die Ausbeute an Chinon bei der Oxydation mit Bleidioxyd und Schwefelsäure vgl. G., J., *B.* **46**, 3779.

Über die technischen Anwendungen von Anilinschwarz vgl. H. E. FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 337; E. GRANDMOUGIN in F. ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. Bd. I [Berlin-Wien 1928], S. 477; Bd. III [1929], S. 791, 811; vgl. ferner ZEIDLER, WENGRAF, D. R. P. 223404, 224384; *C.* **1910** II, 345, 605; *Frdl.* **10**, 955, 956; HEILMANN & Co., BATTEGAY, D. R. P. 247495; *C.* **1912** II, 156; *Frdl.* **10**, 956; STEYNIS, D. R. P. 259823; *C.* **1913** I, 1798; *Frdl.* **11**, 750; EHRENZWEIG, D. R. P. 267628, 291955; *C.* **1914** I, 197; **1916** I, 1210; *Frdl.* **11**, 751; **12**, 537; E., VAN DELDEN & Co., D. R. P. 314660; *C.* **1919** IV, 967; *Frdl.* **13**, 599; BILTZ, D. R. P. 270059, 270060; *C.* **1914** I, 711; *Frdl.* **11**, 753, 754; GRANDMOUGIN, HAVAS, D. R. P. 275845; *C.* **1914** II, 364; *Frdl.* **12**, 536; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 285955, 287794; *C.* **1915** II, 371, 930; *Frdl.* **12**, 534, 535.

Tribromderivat des Anilinschwarz $C_{66}H_{42}N_{11}Br_3$. *B.* Aus Nigranilin (S. 147) bei mehrmaliger Umsetzung mit p-Brom-anilin und nachfolgender Oxydation der Reaktionsprodukte mit Chromsäure in essigsaurer Lösung (GREEN, WOLFF, *B.* **46**, 46). — Schwarzer Niederschlag. Enthält anscheinend 1 Mol H_2O. Löslich in konz. Schwefelsäure und in Pyridin mit dunkelvioletter Farbe, schwer löslich in 80%iger Essigsäure mit grünlich-blauschwarzer Farbe. — Gibt mit $Na_2S_2O_4$ eine braune Leukoverbindung, die sich an der Luft wieder schwarz färbt.

Verbindung $C_{16}H_{23}N$. *B.* Durch Erhitzen von 10 Tln. Pinen mit 10 Tln. Anilin und 1 Tl. Anilinhydrochlorid auf 200—230° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 290938; *C.* **1916** I, 776; *Frdl.* **12**, 558). — Gelbliches Öl. $Kp_{ca.5}$: 162—165°. D^{20}: 0,983. n_D^{17}: 1,5573.

Verbindung $C_{12}H_{12}N_2$ („Dibenzamil"). *B.* Aus gleichen Teilen Anilin und Azidobenzol bei 150° (WOLFF, *A.* **394**, 62). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 151°. Ziemlich leicht löslich in Äther und Benzol. — Färbt sich am Licht gelb. Gibt mit Acetanhydrid in der Kälte ein öliges Produkt, das beim Kochen mit Alkohol Essigester und die Verbindung $C_{12}H_{12}N_2$ liefert und beim Erhitzen für sich in 2-Acetamino-diphenylamin übergeht; 2-Acetamino-diphenylamin entsteht auch bei mehrtägigem Kochen der Verbindung $C_{12}H_{12}N_2$ mit Acetanhydrid. Liefert beim Schütteln mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge Benzanilid und 2-Benzamino-diphenylamin. Gibt mit Phenylisocyanat die Verbindung $C_{19}H_{17}ON_3$ (s. u.). — Hydrochlorid. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{12}H_{12}N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen (aus 20%iger Salzsäure). F: 148° (Zers.). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Verbindung $C_{19}H_{17}ON_3$. *B.* Aus der Verbindung $C_{12}H_{12}N_2$ (s. o.) und Phenylisocyanat (WOLFF, *A.* **394**, 64). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 127—128°. Leicht löslich in Chloroform und in heißem Benzol, schwer in Äther und Ligroin. Schwer löslich in Salzsäure. — Gibt bei Einw. von kaltem Alkohol Carbanilsäureäthylester und die Verbindung $C_{12}H_{12}N_2$.

Verbindung $C_{27}H_{21}ON$ *(S. 133).* Ist als Hydrochlorid des [4-Amino-phenyl]-di-α-naphthyl-methans erkannt worden (MAGIDSON, Ж. **47**, 1303; *C.* **1916** II, 129).

Verbindung $C_{11}H_{11}N$ *(S. 133).* Ist als 2.3-Dimethyl-chinolin erkannt worden (ROHDE, Priv.-Mitt.).

Verbindung $C_8H_8O_2N_3Br$. *B.* Aus 1 Mol Dibromnitroacetonitril und 1 Mol Anilin in Äther unter Kühlung mit Eiswasser (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **81**, 116, 212). — Krystalle. F: 91—92°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und kaltem Benzol.

Verbindung $C_{16}H_{23}O_2N$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Ölsäuredibromids (Ergw. Bd. II, S. 177) und Kaliumanilid in Benzol, erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann auf dem Wasserbad (CHONOWSKI, *Am. Soc.* **36**, 1032). — Amorphes Pulver. F: 54—55°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Reagiert nicht mit Brom. — $AgC_{16}H_{22}O_2N$. Unlöslich in Wasser. — $Ba(C_{16}H_{22}O_2N)_2$. Unlöslich in Wasser.

Verbindung $C_{12}H_{17}O_4N_3$. *B.* Aus 1 Mol Azodicarbonsäurediäthylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 58) und 1 Mol Anilin bei gewöhnlicher Temperatur (DIELS, FRITZSCHE, *B.* **44**, 3021; vgl. D., *A.* **429**, 14). — Blättchen und Prismen (aus Methanol). F: 138°. Unlöslich in Äther, Petroläther und 50%iger Essigsäure, ziemlich schwer löslich in Methanol, leicht in Alkohol und Chloroform.

Verbindung $C_{17}H_{25}O_3N$. *B.* Aus Kaliumanilid und dem Kaliumsalz des Ricinolsäuredibromids (Ergw. Bd. III/IV, S. 132) in Benzol, erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann auf dem Wasserbad (CHONOWSKI, *Am. Soc.* **36**, 1029). — Blättchen (aus Ligroin und Äther). F: 57—58°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in heißem Wasser. — Geht beim Aufbewahren oder beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in eine flüssige Verbindung $C_{17}H_{23}O_2N$ über, die bei der Verseifung die Verbindung $C_{17}H_{25}O_3N$ zurückliefert. Liefert mit Brom in Äther + Eisessig ein öliges Dibromid $C_{17}H_{25}O_3NBr_2$, aus dem man bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig die Verbindung $C_{17}H_{25}O_3N$ zurückerhält. Reagiert nicht mit salpetriger Säure. Gibt mit Acetanhydrid bei 110° ein öliges Acetat. — $AgC_{17}H_{24}O_3N$. Löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{17}H_{24}O_3N)_2$. Löslich in Wasser und Alkohol.

Verbindung $C_{23}H_{23}O_2N_3$. *B.* Aus Acetonoxalsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 261) und überschüssigem Anilin in siedendem Alkohol (MUMM, BERGELL, *B.* **45**, 3047). — Hellgelbe Stäbchen (aus Alkohol). F: 170° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Benzol, Chloroform, Ligroin und Äther, unlöslich in Wasser. — Löslich in konz. Salzsäure mit rotvioletter Farbe.

Verbindung $C_{33}H_{28}O_3N_2$. *B.* Aus 4-Oxy-3-formyl-triphenylessigsäure (Ergw. Bd. X, S. 481) und ca. 3 Mol Anilin in siedendem Alkohol (BISTRZYCKI, FELLMANN, *B.* **43**, 3583). — Gelbes Pulver. Schmilzt unter Rotfärbung bei ca. 85—86°. Leicht löslich in verd. $NaHCO_3$-Lösung mit gelber Farbe. — Spaltet beim Auflösen in konz. Schwefelsäure 1 Mol Kohlenoxyd ab.

Funktionelle Derivate des Anilins.

Kupplungsprodukte aus Anilin und acyclischen sowie isocyclischen Monooxy-Verbindungen.

Methylanilin $C_7H_9N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 135).*

Bildung und Darstellung.

B. Beim Erhitzen von 1,5 Mol Anilin mit 1 Mol Methanol in Gegenwart von Jod auf 220—230° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 30; KNOLL & Co., D. R. P. 250236; *C.* **1912** II, 1084; *Frdl.* **11**, 157; vgl. a. FRANKLAND, CHALLENGER, NICHOLLS, *Soc.* **115**, 203). Neben Dimethylanilin beim Überleiten eines dampfförmigen Gemisches von Anilin und Methanol über Thoriumoxyd oder Zirkoniumoxyd bei 400—450° oder besser über Aluminiumoxyd bei 400—430° (MAILHE, DE GODON, *C. r.* **166**, 468). Zur Bildung nach GEIGY & Co. (D. R. P. 75854; *Frdl.* **3**, 22) durch Kondensation von Anilin mit Formaldehyd und Reduktion des Reaktionsproduktes mit Zinkstaub und Natronlauge vgl. FR., CH., N., *Soc.* **115**, 200. Methylanilin entsteht in einer Ausbeute von 55% beim Erhitzen von Anilinhydrochlorid mit Dimethylanilin im Rohr auf 200° (FR., CH., N., *Soc.* **115**, 203). Das Hydrojodid entsteht beim Aufbewahren von Benzalanilin mit Methyljodid in Äther unter Ausschluß von Licht und Luft und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (DECKER, BECKER, *A.* **395**, 373). Methylanilin bildet sich neben anderen Produkten beim Erwärmen von Phenylhydroxylamin mit 2 Mol Methyljodid oder mit Methylbromid und Methanol auf 60—70° (BAMBERGER, *B.* **52**, 1112). Aus asymm. Methylphenylhydrazin beim Kochen in einer Wasserstoff-Atmosphäre (CHATTAWAY, ALDRIDGE, *Soc.* **99**, 408). — Zur *Darstellung* von Methylanilin durch Erhitzen von Anilinhydrochlorid mit Methanol im Autoklaven vgl. FR., CH., N., *Soc.* **115**, 202.

Trennung des Methylanilins von Anilin. Man behandelt das Gemisch wiederholt mit kleineren Mengen 96%iger Schwefelsäure und filtriert das ausgeschiedene Anilinsulfat ab (PRICE, *C.* **1919** I, 619). Beim Zufügen einer wäßr. Lösung von Zinkchlorid zu dem Gemisch von Anilin und Methylanilin wird Anilin als Zinkchlorid-Doppelsalz gefällt; man filtriert ab und wäscht den Niederschlag mit Petroläther; das vom Lösungsmittel befreite rohe Methylanilin wird zur Entfernung von Anilinspuren in N-Nitroso-N-methyl-anilin umgewandelt (FRANKLAND, CHALLENGER, NICHOLLS, *Soc.* **115**, 204). Man kocht das Gemisch der beiden Amine mit Dibutyloxalat; N.N'-Diphenyl-oxamid fällt beim Abkühlen teilweise aus; aus dem

Filtrat, das nur noch wenig Anilin enthält, wird Methylanilin durch Destillation gewonnen (THOMAS, *Soc.* **111**, 571).

Physikalische Eigenschaften.

F: —57° (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 146). Kp_{25}: 95° (WALDEN, *Ph. Ch.* **70**, 579); Kp_{759}: 195,5° (J.); Kp_{760}: 196,1° (korr.) (TIMMERMANS, *C.* **1914** I, 619). Kritische Temperatur: 428,6° (RADICE s. bei GUYE, MALLET, *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **13** [1902], 40 Anm.). D_4^{20}: 0,9841; D_4^{50}: 0,9634 (KURNAKOW, SHEMTSCHUSHNY, Ж. **44**, 1980; *Ph. Ch.* **83**, 496); D_4^{25}: 0,984 (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1012); D_4^{55}: 0,9571 (THOLE, *Soc.* **103**, 320); D_4^t zwischen —18° (1,033) und +195° (0,837): J.; zwischen 25,8° (0,9819) und 65,7° (0,9498): KREMANN, MEINGAST, GUGL, *M.* **35**, 1292. Isotherme Kompressibilität bei 20° zwischen 100 und 500 megabar: $42{,}7\times10^{-6}$ cm^2/megadyn (RICHARDS, STULL, MATHEWS, SPEYERS, *Am. Soc.* **34**, 989). Viscosität bei 25°: 0,0200 (K., SH.), 0,0202 g/cm sec (M., TH., D.); bei 50°: 0,01475 g/cm sec (K., SH.); bei 55°: 0,01084 g/cm sec (TH.). Oberflächenspannung zwischen —18° (42,2 dyn/cm) und +195° (20,7 dyn/cm): J.; zwischen 12,8° (40,49 dyn/cm) und 70° (34,82 dyn/cm): KR., M., *M.* **35**, 1351. Zur Oberflächenspannung vgl. a. MORGAN, DAGHLIAN, *Am. Soc.* **33**, 676; *Ph. Ch.* **78**, 175. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes, der unverdünnten Substanz sowie der Lösung in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **97**, 1551, 1553, 1556; ultraviolettes Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol: WALJASCHKO, DRUSHININ, Ж. **45**, 2017, 2046; *C.* **1914** I, 1937. Phosphorescenzspektrum in Alkohol bei der Temperatur der flüssigen Luft: DE KOWALSKI, DE DZIERZBICKI, *C. r.* **151**, 945. Dielektr.-Konst. bei 1,3°: 7,85, bei 20,8°: 5,93 ($\lambda = \infty$) (W.). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **7**, 23; *A. ch.* [8] **19**, 30, 59.

Löslichkeit in wäßr. Lösungen organischer Salze: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 128, 137. Zustandsdiagramm des ternären Systems mit Wasser und Alkohol bei 0°: BONNER, *J. phys. Chem.* **14**, 755. Thermische Analyse der binären Systeme mit Aluminiumbromid und mit Benzylchlorid s. bei Additionsverbindungen (S. 151). Dichte und Viscosität von Gemischen mit Allylsenföl: KURNAKOW, SHEMTSCHUSHNY, Ж. **44**, 1980; *Ph. Ch.* **83**, 496. Dichte, Viscosität, Oberflächenspannung und spezifische Wärme von Gemischen mit Nitrobenzol: KREMANN, MEINGAST, GUGL, *M.* **35**, 1292, 1310, 1351, 1382. Wärmetönung beim Mischen mit Nitrobenzol: KR., M., G., *M.* **35**, 1310. Elektrische Leitfähigkeit von Tetraisoamylammoniumjodid in Methylanilin: WALDEN, *C.* **1914** I, 451; von Anilinhydrobromid und von Pyridinhydrobromid in Methylanilin: SSACHANOW, Ж. **42**, 686; *C.* **1910** II, 1523.

Chemisches Verhalten.

Methylanilin färbt sich, in einer Wasserstoff-Atmosphäre dem Sonnenlicht ausgesetzt, dunkelrot unter Bildung von Methylamin und anderen Produkten (GIBBS, *C.* **1911** II, 604; *Am. Soc.* **34**, 1207). Beim Überleiten von Methylanilin-Dampf über Nickel bei 350° entstehen Anilin, Benzol und andere Produkte (SABATIER, GAUDION, *C. r.* **165**, 312). Methylanilin liefert beim Behandeln mit Wasserstoff in warmer Essigsäure bei Gegenwart von kolloidalem Platin je nach den Bedingungen Methylcyclohexylamin oder Methyldicyclohexylamin (SKITA, BERENDT, *B.* **52**, 1527). Mit Kaliumchlorat und Osmiumtetroxyd in verd. Schwefelsäure entsteht ein dunkelgrüner Niederschlag; das Filtrat ist indigoblau (HOFMANN, *B.* **45**, 3333). Dunkelgrüne Produkte entstehen auch bei Einw. von Sulfurylchlorid (WOHL, KOCH, *B.* **43**, 3296). Verhalten beim Erhitzen mit kupferhaltigem Aluminium: BASF, D. R. P. 287601; *C.* **1915** II, 992; *Frdl.* **12**, 124. Methylanilin liefert beim Erwärmen mit etwa 1,5 Mol Äthylenbromid auf dem Wasserbad neben N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin Methyl-[β-brom-äthyl]-anilin (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **50**, 1639). Beim Erhitzen mit Dipenten in Gegenwart von Methylanilin-hydrochlorid auf 120° entsteht ein Produkt vom Kp_7: 176—180° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 290938; *C.* **1916** I, 776; *Frdl.* **12**, 558). Beim Überleiten eines dampfförmigen Gemisches von Methylanilin und Methanol über Aluminiumoxyd bei 400—450° bildet sich Dimethylanilin (MAILHE, DE GODON, *C. r.* **166**, 469). Reaktion mit Acetophenon und mit Benzophenon unter dem Einfluß des Lichtes: PATERNÒ, *G.* **44** I, 243. Bei Einw. von Phenyl-benzoyl-acetylen in Äther oder Petroläther entsteht β-Methylanilino-chalkon (ANDRÉ, *C. r.* **152**, 526; *A. ch.* [8] **29**, 578). Liefert mit p-Chinon in verd. Essigsäure 2-Methylanilino-p-chinon (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 142), in Alkohol 2.5-Bis-methylanilino-p-chinon (MÖHLAU, REDLICH, *B.* **44**, 3616; S., S.). Beim Behandeln mit Toluchinon in verd. Essigsäure entsteht 5(?)-Methylanilino-2-methyl-benzochinon-(1.4); dieselbe Verbindung bildet sich auch bei kurzem Kochen von Methylanilin mit Toluchinon in Alkohol; bei längerem Kochen des Gemisches in Alkohol entsteht ein dunkles Produkt (S., S., *A.* **416**, 160). Methylanilin kondensiert sich beim Erhitzen mit Benzoin in Gegenwart von Methylanilin-hydrochlorid zu 1-Methyl-2.3-diphenyl-indol (RICHARDS, *Soc.* **97**, 978). Beim Erhitzen mit Fumarsäure oder mit Maleinsäureanhydrid sowie beim Behandeln mit Fumarsäurechlorid in Äther entsteht Fumarsäure-bis-methylanilid (WARREN, GROSE, *Am. Soc.* **34**, 1609). Beim Kochen mit Dicyandiamid in verd. Salzsäure bildet sich N-Methyl-N-phenyl-N'-guanyl-guanidin (Syst. No. 1639) (COHN, *J. pr.* [2] **84**,

408). Methylanilin reagiert mit Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure in siedendem Wasser unter Bildung von N-Methyl-N-phenyl-thiocarbaminylthioglykolsäure (HOLMBERG, PSILANDERHIELM, *J. pr.* [2] **82**, 446). Liefert mit Mesoxalsäuredimethylester in Eisessig bei 60° 1-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-methylester und 4-Methylamino-phenyltartronsäure-dimethylester (GUYOT, MARTINET, *C. r.* **156**, 1627; M., *A. ch.* [9] **11**, 44). Reaktion mit Benzolsulfochlorid in wasserfreiem Äther: SCHWARTZ, DEHN, *Am. Soc.* **39**, 2450. Methylanilin liefert sowohl mit höherschmelzendem als auch mit niedrigerschmelzendem 5-Chlor-3.4-oxido-2.4-diphenyl-tetrahydrofuran (Syst. No. 2677) im Rohr bei 130—140° Methylphenacylanilin (WIDMAN, *A.* **400**, 128).

Analytisches.

Die Angabe von HOFMANN (*B.* **7**, 526), reines Methylanilin zeige keine Farbreaktion mit Chlorkalk, hat nur Gültigkeit für neutrale Lösungen; nach LEECH (*Am. Soc.* **35**, 1042) tritt in einer schwach alkal. Lösung von Methylanilin beim Zufügen von verd. Chlorkalk-Lösung vorübergehend eine tiefblaue Färbung auf; nach WERNER (*Soc.* **105**, 2767; vgl. a. SHEPARD, *Am. Soc.* **38**, 2510) gibt Methylanilin in Wasser beim Versetzen mit einer halbgesättigten wäßr. Chlorkalklösung und darauf mit wenig verd. Schwefelsäure eine indigoblaue Färbung.

S. 138, Zeile 23 v. u. statt „2 Mol" lies „0,5 Mol".

Salze und additionelle Verbindungen des Methylanilins.

$C_7H_9N + HCl$. 100 g Wasser lösen bei 25° 378,8 g (PEDDLE, TURNER, *Soc.* **103**, 1205). Geschwindigkeit der Absorption von Wasserdampf aus Luft bei 25°: P. *Soc.* **105**, 1037. Kryoskopisches Verhalten in Bromoform: TURNER, *Soc.* **101**, 1928. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: T., *Soc.* **99**, 892. Elektrische Leitfähigkeit in Chloroform: SSACHANOW, PRSCHEBOROWSKY, *Z. El. Ch.* **20**, 40. Potentialdifferenzen an der Grenze einer wäßr. Lösung von Methylanilin-hydrochlorid gegen verschiedene organische Verbindungen: BEUTNER, *Z. El. Ch.* **19**, 323; *Ph. Ch.* **87**, 406. — $C_7H_9N + HBr$. F: 96°; $D_4^{100,7}$: 1,358; Viscosität bei 100°: 0,427 g/cm sec (WALDEN, *Bull. Acad. St. Petersburg* [6] **8** I [1914], 416; *C.* **1914 I**, 1800). Dielektr.-Konst. der Lösungen in Chloroform: W., *C.* **1912** I, 1958; *Am. Soc.* **35**, **1652**; in Methylenchlorid: W., *C.* **1913** I, 588; *Am. Soc.* **35**, 1654. — $C_7H_9N + HBr + AuBr_3$. Schwarze Nadeln (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 375). — $C_7H_9N + AlBr_3$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: 78° (KABLUKOW, SSACHANOW, Ж. **41**, 1760; *C.* **1910** I, 913). — $C_7H_9N + HCl + SnCl_2$. Prismen. F: 106°; löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Chloroform (DRUCE, *Soc.* **113**, 716; *Chem. N.* **118**, 89). — $2C_7H_9N + 2HCl + SnCl_4$. Krystalle. F: 251° (Zers.); löslich in Wasser (DR., *Soc.* **113**, 716; *Chem. N.* **118**, 89). — $2C_7H_9N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe rhombische Krystalle (GUTBIER, FLURY, *J. pr.* [2] **86**, 155). — $2C_7H_9N + 2HBr + TeBr_4$. Rote monokline Tafeln (G., FL., *J. pr.* [2] **86**, 161). — $2C_7H_9N + 2HCl + OsCl_4$. Braunrote Krystalle; leicht löslich in Wasser und verd. Salzsäure, schwer löslich in Alkohol (G., *B.* **44**, 309). Krystallographische Untersuchung: G. — $2C_7H_9N + 2HBr + OsBr_4$. Schwarzbraune Tafeln (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 323). — $2C_7H_9N + 2HBr + PtBr_4$. Rote Krystalle. F: 227—228° (unkorr.; bei raschem Erhitzen) (G., *B.* **43**, 3230).

Methylschwefelsaures Salz $C_7H_9N + CH_3 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Aus Anilin und Dimethylsulfat in Benzol (WERNER, *Soc.* **105**, 2767). Tafeln. F: 159°. Liefert beim Erwärmen in Benzol Dimethylanilinsulfat. — Neutrales Salz der l-Äpfelsäure. Vgl. darüber MINGUIN, *A. ch.* [8] **25**, 154. — Saures Salz der l-Äpfelsäure. Vgl. darüber M., *A. ch.* [8] **25**, **154**. — Neutrales Salz der d-Weinsäure. Vgl. darüber M., WOHLGEMUTH, *C. r.* **147**, 980; M., *A. ch.* [8] **25**, 149. — Saures Salz der d-Weinsäure. F: 192° (M., *A. ch.* [8] **25**, 151). Zum optischen Verhalten vgl. M., W.; M. — Durch thermische Analyse wurden folgende Verbindungen mit Benzylchlorid nachgewiesen: $C_7H_9N + C_7H_7Cl$, $2C_7H_9N + 3C_7H_7Cl$, $C_7H_9N + 2C_7H_7Cl$ und $C_7H_9N + 3C_7H_7Cl$ (WROCZYNSKI, GUYE, *J. Chim. phys.* **8**, 198, 217). — Pikrat $C_7H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 144,5° (MEISENHEIMER, *B.* **52**, 1673).

Dimethylanilin $C_8H_{11}N = C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 141).*

Bildung.

Beim Erhitzen von 1 Mol Anilin mit 3 Mol Methanol in Gegenwart von wenig Jod auf 230°; Ausbeute ca. 90% der Theorie (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 30; KNOLL & Co., D. R. P. **250236**; *C.* **1912** II, 1084; *Frdl.* **11**, 157). Dimethylanilin entsteht neben Monomethylanilin beim Überleiten eines dampfförmigen Gemisches von Anilin und Methanol über Thoriumoxyd oder Zirkoniumoxyd bei 400—450° oder besser über Aluminiumoxyd bei 400—430° (MAILHE, DE GODON, *C. r.* **166**, 468). Beim Überleiten der Dämpfe von Methylanilin und Methanol über Aluminiumoxyd bei 400—450° (M., DE G.). — Dimethylanilin wird von Anilin

getrennt durch wiederholte Behandlung mit kleinen Mengen 96%iger Schwefelsäure und Abfiltrieren des ausgeschiedenen Anilinsulfats (PRICE, C. 1919 I, 619).

Physikalische Eigenschaften.

E: +2° (BRUNI, AMADORI, G. 40 II, 4), +2,07° (JONES, C. 1919 II, 723). Kp: 191° (JAEGER, Z. anorg. Ch. 101, 148); Kp_{34}: 100° (WALDEN, Ph. Ch. 70, 579). D_4^{20}: 0,954 (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, Soc. 101, 1012), 0,9542 (TSAKALOTOS, Bl. [4] 11, 286); D_4^{55}: 0,9274 (THOLE, Soc. 103, 320); D_4^t zwischen 10° (0,9647) und 177° (0,8225): BRAMLEY, Soc. 109, 29, 30. Isotherme Kompressibilität bei 20° zwischen 100 und 500 megabar: $48,4 \times 10^{-6}$ cm^2/megadyn (RICHARDS, STULL, MATHEWS, SPEYERS, Am. Soc. 34, 989). Viscosität bei 25°: 0,01285 g/cmsec (M., TH., D., Soc. 101, 1012), 0,01357 g/cmsec (Ts.); bei 55°: 0,00844 g/cmsec (TH., Soc. 103, 320); zwischen 10° (0,01654 g/cmsec) und 177° (0,000341 g/cmsec): BR., Soc. 109, 29, 30. Fluidität zwischen 15° und 42°: DRUCKER, Ph. Ch. 92, 315. Oberflächenspannung bei 25,0°: 36,02 dyn/cm (HARKINS, BROWN, DAVIES, Am. Soc. 39, 357); zwischen 10° (37,57 dyn/cm) und 74° (30,88 dyn/cm): KREMANN, MEINGAST, M. 35, 1348; zwischen 26° (36,6 dyn/cm) und 184° (20,1 dyn/cm): JAE. Zur Oberflächenspannung vgl. a. MORGAN, DAGHLIAN, Am. Soc. 33, 675; Ph. Ch. 78, 173. Spezifische Wärme zwischen 18° und 64,5°: 0,449 cal/g (KR., M., GUGL, M. 35, 1304). Kryoskopische Konstante (1 Mol in 1000 g): 5,8 (BR., A.), 5,53 (Jo.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes, der unverdünnten Substanz sowie der Lösung in Alkohol: PURVIS, Soc. 97, 1551, 1553, 1556; ultraviolettes Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol: WALJASCHKO, DRUSHININ, Ж. 45, 2017, 2047; C. 1914 I, 1937; der Lösungen in Alkohol und in alkoh. Salzsäure: LEY, v. ENGELHARDT, Ph. Ch. 74, 51; L., C. 1919 I, 947. Fluorescenzspektrum in Alkohol, in alkoh. Salzsäure sowie in alkoh. Natriumäthylat-Lösung: L., v. E., Ph. Ch. 74, 51, 53. Dielektr.-Konstante bei 2°: 4,8, bei 20°: 4,48, bei 51,8°: 3,9 ($\lambda = \infty$) (WALDEN, Ph. Ch. 70, 579). Elektrische Doppelbrechung: LEISER, Abh. Dtsch. Bunsen-Ges., No. 4 [1910], S. 69. Einfluß auf das Potential der Wasserstoff-Elektrode: MAZZUCCHELLI, R. A. L. [5] 24 I, 141. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, Bl. [4] 7, 23; A. ch. [8] 19, 30, 59.

Löslichkeit in Wasser bei 12°: 1—1,4‰ (WALTER, C. 1911 I, 726). Der Erstarrungspunkt von Dimethylanilin wird durch Sättigen mit Wasser um 0,31° erniedrigt (JONES, C. 1919 II, 723). Kryoskopisches Verhalten in Paraldehyd: LUGININ, DUPONT, Bl. [4] 11, 907. Thermische Analyse des binären Gemisches mit Phenol (Eutektikum bei —36° und 54,8 Mol-% Phenol): BRAMLEY, Soc. 109, 478, 484. Thermische Analyse des Systems mit o-Chlor-phenol s. bei additionellen Verbindungen (S. 154). Thermische Analyse der binären Systeme mit Benzhydrol (Eutektikum bei ca. —6° und ca. 81 Gew.-% Dimethylanilin) und mit 4-Oxy-benzaldehyd (Eutektikum bei ca. —3° und ca. 95 Gew.-% Dimethylanilin): SCHMIDLIN, LANG, B. 45, 906. Thermische Analyse des Gemisches mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon: SCHM., L., B. 45, 911. Dichte von binären Gemischen mit Campher: MALOSSE, C. r. 154, 1697. Dichte und Viscosität von Gemischen mit Nitrobenzol: TSAKALOTOS, Bl. [4] 11, 286; KREMANN, GUGL, MEINGAST, M. 35, 1382; mit Phenol: BR., Soc. 109, 29, 30; mit o-Chlor-phenol: BRA., Soc. 109, 447; mit m-Xylol: KR., G., M., M. 35, 1381; mit m-Kresol: KR., G., M., M. 35, 1385; KR., SCHNIDERSCHITSCH, M. 37, 4. Dichte und Viscosität des ternären Gemisches mit m-Kresol und Benzol: KR., SCHN. Oberflächenspannung der binären Systeme mit Nitrobenzol, m-Xylol und m-Kresol: KR., M., M. 35, 1342, 1345, 1348. Grenzflächenspannung zwischen Dimethylanilin und Wasser: HARKINS, BROWN, DAVIES, Am. Soc. 39, 357. Spezifische Wärme der Gemische und Wärmetönung beim Vermischen von Dimethylanilin mit Nitrobenzol, m-Xylol und m-Kresol: KR., M., G., M. 35, 1308, 1310, 1317, 1319, 1321. Wärmetönung beim Mischen mit o-Chlor-phenol und spezifische Wärme der Gemische mit o-Chlor-phenol: BRA., Soc. 109, 509, 510. Absorptionsspektrum und Farbintensität der binären Gemische mit Nitrobenzol, o-Nitro-toluol und m-Nitro-toluol: BIRON, MORGULEWA, Ж. 46, 1603; C. 1915 II, 268. Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Essigsäure: SSACHANOW, Ж. 43, 528, 541; C. 1911 II, 418. Elektrische Leitfähigkeit von Anilinhydrobromid und von Pyridinhydrobromid in Dimethylanilin: Ss., Ж. 42, 686; C. 1910 II, 1523. Zerstäubungs-Elektrizität von Dimethylanilin enthaltenden Gemischen: CHRISTIANSEN, Ann. Phys. [4] 51, 546. Alkoholyse der Salze mit Dichloressigsäure, α.α.β-Trichlor-buttersäure und Salicylsäure durch absoluten und verdünnten Alkohol (mit Hilfe der Leitfähigkeit bestimmt): GOLDSCHMIDT, Z. El. Ch. 22, 14.

Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der d-Camphocarbonsäure in m-Xylol und in Acetophenon: BREDIG, Z. El. Ch. 24, 288, 293, 294. Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Trimethyläthylen und Trichloressigsäure: TIMOFEJEW, KRAWZOW, Ж. 48, 986; C. 1923 III, 831.

Chemisches Verhalten.

Entflammungspunkt des Dimethylanilins: ca. 75° (WALTER, C. 1911 I, 726). Beim Überleiten von Dimethylanilin über feinverteiltes Nickel bei 350° bilden sich Anilin, Methan und andere Produkte (SABATIER, GAUDION, C. r. 165, 312). Liefert beim Behandeln mit

Wasserstoff in Essigsäure unter 3 Atm. Überdruck in Gegenwart von kolloidalem Platin bei 40—50° Dimethylcyclohexylamin; bei 80° in Gegenwart einer größeren Menge Platin entsteht daneben auch in geringerer Menge Methyldicyclohexylamin (SKITA, BERENDT, *B.* **52**, 1527). Beim Behandeln von Dimethylanilin mit Nitrosylschwefelsäure bei 10—15° entstehen 8% 4-Nitro-dimethylanilin und 71% 4-Nitroso-dimethylanilin, bei 28—30° 43% 4-Nitro-dimethylanilin und 39% 4-Nitroso-dimethylanilin (BIEHRINGER, BORSUM, *B.* **49**, 1405). Bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,3) entsteht neben 2.4-Dinitro-dimethylanilin auch 2.4-Dinitro-monomethylanilin; Zusatz von Harnstoff verhindert die Bildung des 2.4-Dinitro-monomethylanilins (VAN ROMBURGH, JANSEN, *C.* **1911** I, 1412). Addition von Bromwasserstoff an Dimethylanilin: EPHRAIM, HOCHULI, *B.* **48**, 635. Dimethylanilin liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 200—220°, mit Chlorwasserstoff auf 120° sowie beim Kochen mit Benzoesäure 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan; bei diesen Reaktionen ist die Anwesenheit von Luftsauerstoff erforderlich (WALTER, *C.* **1911** I, 879). Liefert beim Erhitzen mit Schwefel außer Benzthiazol und N-Methyl-benzthiazolthion $C_6H_4<^{N(CH_3)}_{S}>CS$ (MÖHLAU, KROHN, *B.* **21**, 60; MÖ., KLOPFER, *B.* **31**, 3164; vgl. MILLS, CLARK, AESCHLIMANN, *Soc.* **123**, 2362) 2-Anilino-benzthiazol (Syst. No. 4278), 2-Mercapto-benzthiazol (Syst. No. 4278) und Spuren eines bei 265° schmelzenden krystallinen Produktes (RASSOW, DÖHLE, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 197). Über die Reaktion von Dimethylanilin in Alkohol mit Quecksilberchlorid in Wasser vgl. KOMATSU, *C.* **1913** I, 798.

S. 144, Zeile 7 und 8 v. o. statt „ein Gemisch von Dimethylanilin-m- und p-sulfonsäure (Syst. No. 1923) (BOHN, *Priv.-Mitt.; vgl.* JUNGHAHN, *Ch. I.* **26**, *58)" lies „Dimethylanilin-p-sulfonsäure (Syst. No. 1923)* (JUNGHAHN, *Ch. I.* **26**, *58)".*

Geschwindigkeit der Reaktion mit Äthylbromid in absolutem und in verdünntem Alkohol, in Alkohol + Benzol und in Alkohol + Acetonitril: POMA, TANZI, *G.* **42** I, 429; mit Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Allyl- und p-Brom-benzylbromid in Alkohol sowie mit o-, m- und p-Xylylbromid in Alkohol: PRESTON, JONES, *Soc.* **101**, 1938; mit Allylbromid und Benzylbromid in Alkohol bei 40°: THOMAS, *Soc.* **103**, 597. Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Äthylenbromid auf 180° entsteht neben N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin in geringer Menge 1.4-Diphenyl-piperazin (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1609). Beim Erhitzen von 2 Mol Dimethylanilin mit 1 Mol Trimethylenbromid auf 180° erhält man als Hauptprodukt 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und daneben N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-trimethylendiamin (THOR., W.). Beim Erwärmen von Dimethylanilin mit Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad entsteht Krystallviolett (Syst. No. 1865) (HEUMANN, D. R. P. 66511; *Frdl.* **3**, 102); wird Dimethylanilin mit Aluminiumchlorid vermischt, bei 30° Tetrachlorkohlenstoff hinzugefügt, das Reaktionsgemisch auf 50° erwärmt und darauf in Eiswasser gegossen, so läßt sich in geringer Menge 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon isolieren (FIERZ, KOECHLIN, *Helv.* **1**, 223). Über die Einw. von Formaldehyd auf Dimethylanilin in salzsaurer Lösung vgl. GEIGY & Co., D. R. P. 105105; *Frdl.* **5**, 108; COHN, *Ch. Z.* **24**, 564; v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2991; CLEMO, SMITH, *Soc.* **1928**, 2423. Beim Erhitzen mit Polyoxymethylen und 1-Amino-anthrachinon entsteht 1-[4-Dimethylamino-benzylamino]-anthrachinon (Höchster Farbw., D. R. P. 236769; *C.* **1911** II, 319; *Frdl.* **10**, 591). Dimethylanilin wird durch Acetanhydrid im Rohr bei 250° nicht verändert (TIFFENEAU, FUHRER, *Bl.* [4] **15**, 173). Beim Aufbewahren von Dimethylanilin mit Acetanhydrid an der Luft bildet sich neben 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan auch Dimethylanilinoxyd (WALTER, *C.* **1911** I, 879). Reaktion mit Acetylchlorid in wasserfreiem Äther: DEHN, *Am. Soc.* **34**, 1407. Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Anilinhydrochlorid im Rohr auf etwa 200° entsteht Methylanilin (FRANKLAND, CHALLENGER, NICHOLLS, *Soc.* **115**, 203). Liefert beim Behandeln mit Azodicarbonsäure-dimethylester in Äther eine Verbindung $C_{12}H_{17}O_4N_3$ (S. 154) (DIELS, PAQUIN, *B.* **46**, 2010; vgl. D., *A.* **429**, 14); beim Aufbewahren mit Azodicarbonsäurediäthylester entsteht eine Verbindung $C_{14}H_{21}O_4N_3$ (S. 154) (D., FRITZSCHE, *B.* **44**, 3021; vgl. D., *A.* **429**, 14). Liefert beim Erhitzen mit 1-Methyl-chinolon-(2) und Phosphoroxychlorid auf 80—100° die Verbindung $C_6H_4<^{CH=CH}_{N\cdot CH_3}>C:C<^{CH:CH}_{CH:CH}>C:N(CH_3)_2Cl$ (Syst. No. 3425); reagiert entsprechend mit N-Methyl-anthrapyridon (Syst. No. 3227) (BAYER & Co., D. R. P. 269894; *C.* **1914** I, 721; *Frdl.* **11**, 269). — Überführung in Farbstoffe: Höchster Farbw., D. R. P. 293322; *C.* **1916** II, 360; *Frdl.* **13**, 338; WALTER, *C.* **1911** I, 726; HERZOG, POLOTZKY, *H.* **73**, 249.

S. 146, Zeile 19 v. o. statt „1889" lies „1689".

Dimethylanilin gibt mit Chlorkalk und verd. Schwefelsäure eine tief orangegelbe Färbung (SHEPARD, *Am. Soc.* **38**, 2511). Mit Kaliumchlorat und Osmiumtetroxyd in verd. Schwefelsäure entsteht eine orangerote Lösung (HOFMANN, *B.* **45**, 3333). 2.4.6-Trinitro-toluol färbt Dimethylanilin in Wasser rotbraun (WALTER, *C.* **1911** I, 1411). Farbreaktionen mit weiteren

Nitroverbindungen: W., *C.* **1911** I, 1411; *Z. ang. Ch.* **24**, 62. Dimethylanilin liefert farbige Lösungen mit 2.5-Dichlor-chinon, Durochinon, Maleinsäureanhydrid, Brommaleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und Tetrachlorphthalsäureanhydrid (Pfeiffer, Böttler, *B.* **51**, 1820).

Salze und additionelle Verbindungen des Dimethylanilins.

$C_8H_{11}N + HCl$. Potentialdifferenzen an der Grenze einer wäßr. Lösung von Dimethylanilin-hydrochlorid gegen verschiedene organische Verbindungen: Beutner, *Ph. Ch.* **87**, 405. — $C_8H_{11}N + 2HCl$. Verhalten beim Schmelzen: Ephraim, *B.* **47**, 1832. Das unterkühlte flüssige Dihydrochlorid löst bei Zimmertemperatur ca. 2 Mol Chlorwasserstoff (E.). Dampfdruck des Chlorwasserstoffs über dem Dihydrochlorid zwischen 13° (17 mm) und 63° (572 mm): E., Hochuli, *B.* **48**, 631. — $C_8H_{11}N + HBr$. F: 83—84°; D_4^{90}: 1,333; D_4^{113}: 1,306; Viscosität bei 100°: 0,506 g/cm sec; Oberflächenspannung bei 97°: 48,63 dyn/cm; elektrische Leitfähigkeit des geschmolzenen Salzes bei 100°: Walden, *C.* **1914** I, 1800. Dielektr.-Konst. von Lösungen in Chloroform: W., *C.* **1912** I, 1958; *Am. Soc.* **35**, 1652; in Methylenchlorid: W., *C.* **1913** I, 588; *Am. Soc.* **35**, 1654. — $C_8H_{11}N + HBr + AuBr_3$. Dunkelrotbraune Nadeln (Gutbier, Huber, *Z. anorg. Ch.* **85**, 376). — $C_8H_{11}N + HCl + HgCl_2$. Nadeln. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (Komatsu, *C.* **1913** I, 799). — $C_8H_{11}N + BBr_3$. Teilweise krystalline Masse. Etwas löslich in Tetrachlorkohlenstoff (Johnson, *J. phys. Chem.* **16**, 19). Wird durch Wasser zersetzt. Verhalten beim Aufbewahren über geschmolzenem Natriumhydroxyd und Calciumchlorid: J. — $C_8H_{11}N + AlBr_3$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: 95° (Kablukow, Ssachanow, Ж. **41**, 1760; *C.* **1910** I, 913). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + SnCl_2$. Krystallpulver. F: 87° (Druce, *Chem. N.* **118**, 89). Löst sich in kaltem Wasser; die Lösung wird bald trübe. — $2C_8H_{11}N + 2HCl + SnCl_4$. Prismen. F: 116° (Dr., *Chem. N.* **118**, 89). Zersetzt sich bei etwa 124°. Wird durch siedendes Wasser zersetzt. — $4C_8H_{11}N + VCl_4$. Grüner Niederschlag. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (Mertes, Fleck, *C.* **1916** I, 528). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe Krystalle (Gutbier, Flury, *J. pr.* [2] **86**, 155). — $2C_8H_{11}N + 2HBr + TeBr_4$. Hellrote Platten (G., Fl., *J. pr.* [2] **86**, 161). — $2C_8H_{11}N + 2HBr + OsBr_4$. Platten (G., Mehler, *Z. anorg. Ch.* **89**, 323). — $2C_8H_{11}N + 2HBr + PtBr_4$. Rote Krystalle (G., *B.* **43**, 3231).

Über ein methylschwefelsaures Salz vgl. Werner, *Soc.* **105**, 2768. — Neutrales Salz der l-Äpfelsäure. Über das Drehungsvermögen vgl. Minguin, *A. ch.* [8] **25**, 154. — Saures Salz der l-Äpfelsäure. Über das Drehungsvermögen vgl. M., *A. ch.* [8] **25**, 154. — Neutrales Salz der d-Weinsäure. Über das Drehungsvermögen vgl. M., Wohlgemuth, *C. r.* **147**, 980; M., *A. ch.* [8] **25**, 149. — Saures Salz der d-Weinsäure. Über das Drehungsvermögen vgl. M., W.; M. — Verbindung von Dimethylanilin mit 2.4.6-Trinitro-stilben $C_8H_{11}N + C_{14}H_9O_6N_3$. Violettbraune Blättchen; schmilzt gegen 120° und verwittert an der Luft (Pfeiffer, *A.* **412**, 306). — Verbindung mit o-Chlorphenol $C_8H_{11}N + C_6H_5OCl$. Wurde durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 16,7° (Zers.) (Bramley, *Soc.* **109**, 482). Bildet Eutektika mit Dimethylanilin bei etwa —4,5° und etwa 12 Mol-% o-Chlor-phenol und mit o-Chlor-phenol bei etwa —3° und etwa 84 Mol-% o-Chlor-phenol. — Pikrat $C_8H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 154—155° (Komatsu, *C.* **1913** I, 798), 157—158° (Walter, *C.* **1911** I, 879), 163—164° (Singh, *Soc.* **109**, 789). Zersetzt sich beim Erhitzen auf 168° sowie beim Behandeln mit Ammoniak (W.). — Salz der Brenzcatechinborsäure (Ergw. Bd. VI, S. 380) $C_8H_{11}N + C_{12}H_9O_4B$. Zur Zusammensetzung vgl. Meulenhoff, *R.* **44**, 155. *B.* Aus Dimethylanilin beim Behandeln mit Brenzcatechin und Borsäure in Wasser (Böeseken, *R.* **37**, 188). Krystalle.

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Dimethylanilin.

Verbindung $C_{12}H_{17}O_4N_3$. Zur Konstitution vgl. Diels, *A.* **429**, 14. — *B.* Aus Dimethylanilin und Azodicarbonsäuredimethylester in Äther (D., Paquin, *B.* **46**, 2010). — Krystalle (aus Äther). Sintert bei 85° und schmilzt bei 95—96°. Löslich in Methanol, Alkohol und Benzol, schwer löslich in siedendem Äther und in Essigsäure, unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Behandeln mit sehr verd. Säuren Formaldehyd, Hydrazodicarbonsäuredimethylester und Methylanilin.

Verbindung $C_{14}H_{21}O_4N_3$. Zur Konstitution vgl. Diels, *A.* **429**, 14. — *B.* Aus Azodicarbonsäurediäthylester und Dimethylanilin (Diels, Fritzsche, *B.* **44**, 3021). — Krystalle (aus Benzol). F: 75—76°. Unlöslich in Wasser und kalter Essigsäure, ziemlich schwer löslich in Benzol, sehr leicht löslich in Alkohol, Methanol und Äther.

Dimethylanilinoxyd $C_8H_{11}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2O$ *(S. 156)*. *B.* Beim Aufbewahren von Dimethylanilin mit Acetanhydrid an der Luft (Walter, *C.* **1911** I, 879). Neben anderen Produkten aus Phenylhydroxylamin bei Einw. von Dimethylsulfat und $NaHCO_3$ in Wasser bei 1—2° oder bei der Reduktion von Nitrobenzol mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid in Gegenwart von Dimethylsulfat (Bamberger, Landau, *B.* **52**, 1102, 1107, 1109). — 1 Mol Dimethyl-

anilinoxyd liefert mit 1 Mol Diphenylketen in Äther + Chloroform Dimethylanilin sowie ein amorphes Produkt (Diphenylketenoxyd?), das beim Kochen mit Eisessig in Benzilsäure übergeht; werden 2 Mol Dimethylanilinoxyd mit 1 Mol Diphenylketen in Chloroform + Äther zur Reaktion gebracht, so entstehen Dimethylanilin, Diphenylessigsäure und Benzophenon (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* **2**, 611). Reaktion mit Phenylisocyanat in Äther + Chloroform: ST., M. — Pikrat. Wird durch Ammoniak nicht zersetzt (W.).

Trimethylphenylammoniumhydroxyd $C_9H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ *(S. 157).* Das Bromid sowie das Perbromid $C_9H_{14}N \cdot Br + 2Br$ liefern beim Behandeln mit Brom und Eisenpulver im Rohr bei 70° Trimethyl-[3-brom-phenyl]-ammoniumbromid, bei 100—120° Trimethyl-[3.4-dibrom-phenyl]-ammoniumbromid (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **52**, 285, 289). Über die beim Erhitzen des Bromids mit Brom und Eisenpulver auf 130—160° entstehenden Produkte vgl. V., SIE., *B.* **52**, 292. Beim Erhitzen des Nitrats mit Salpetersäure (D: 1,51) unter Druck auf 100° entsteht Trimethyl-[3-nitro-phenyl]-ammoniumnitrat (V., SIE., *B.* **52**, 294). Das Chlorid liefert beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung Dimethylanilin (V., SPRECKELS, *B.* **52**, 310).

Salze des Trimethylphenylammoniumhydroxyds. Chlorid $C_9H_{14}N \cdot Cl$. Absorptionsspektrum und Fluorescenzspektrum in Alkohol: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 52. — Bromid $C_9H_{14}N \cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol und Äther). F: etwa 214° (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **52**, 285). Leicht löslich in Wasser. — $C_9H_{14}N \cdot Br + 2Br$. F: 112—117° (Zers.) (V., S., *B.* **52**, 285). Schwer löslich in Wasser; beim Kochen der wäßr. Lösung entsteht das Bromid $C_9H_{14}N \cdot Br$ (V., S.; HANTZSCH, *B.* **48**, 1345). — Jodid $C_9H_{14}N \cdot I$. F: 218° (unter Sublimation) (PRESTON, JONES, *Soc.* **101**, 1942). Über das Absorptionsspektrum vgl. L., v. E., *Ph. Ch.* **74**, 52. Schwer löslich in siedendem Chloroform, ziemlich schwer in heißem Aceton und kaltem Alkohol (WILLSTÄTTER, UTZINGER, *A.* **382**, 149). Leitfähigkeit in Alkohol: PR., J., *Soc.* **101**, 1943. — Perchlorat $C_9H_{14}N \cdot ClO_4$. Rhombische Krystalle. F: 175° (unter Grünfärbung) (HOFMANN, HÖBOLD, QUOOS, *A.* **386**, 312). 100 g Wasser lösen bei 15° 17,8 g. — Nitrat. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 110—115° (V., S., *B.* **52**, 294).

Methylschwefelsaures Salz. Hygroskopische Krystalle; schmilzt zwischen 71° und 92° (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **52**, 284). Sehr beständig gegen Säuren und Alkalien (SCHIRM, *Ch. Z.* **35**, 1194). — Salz der Nickeldithiooxalsäure $(C_9H_{14}N)_2Ni(C_2O_2S_2)_2$. Rote Platten. F: 215—216° (Zers.) (ROBINSON, JONES, *Soc.* **101**, 69). — Pikrat. F: ca. 115° (V., S., *B.* **52**, 285).

Äthylanilin $C_8H_{11}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5$ *(S. 159).* *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol Anilin mit 1 Mol Alkohol und wenig Jod im Rohr auf 220° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 31). Man erhitzt Benzalanilin mit Äthyljodid unter Ausschluß von Luft und Wasser auf 100° und zersetzt das Reaktionsprodukt durch Kochen mit Wasser (DECKER, BECKER, *A.* **395**, 372). — Trennung von Anilin: Durch wiederholte Behandlung des Gemisches mit kleinen Mengen 96%iger Schwefelsäure und Abfiltrieren des ausgeschiedenen Anilinsulfats (PRICE, *C.* **1919** I, 619). Durch Kochen des Gemisches von Anilin und Äthylanilin mit Oxalsäurediäthylester; N.N'-Diphenyloxamid scheidet sich beim Abkühlen teilweise ab; aus dem Filtrat, das nur noch wenig Anilin enthält, wird Äthylanilin durch Destillation gewonnen (THOMAS, *Soc.* **111**, 570).

Physikalische Eigenschaften. E: —63,5° (TIMMERMANS, *C.* **1914** I, 619). Kp_{760}: 206,05° (korr.) (TI.); Kp_{745}: 206—208° (korr.) (DECKER, BECKER, *A.* **395**, 372); Kp_{34}: 102° (WALDEN, *Ph. Ch.* **70**, 579). $D_{15}^{17,8}$: 0,9705 (DOBROSSERDOW, Ж. **43**, 124; *C.* **1911** I, 955); D_4^{25}: 0,958 (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1012); D_4^{35}: 0,9319 (THOLE, *Soc.* **103**, 320); D_4^t zwischen 27,0° (0,9553) und 60,0° (0,9265): KREMANN, MEINGAST, GUGL, *M.* **35**, 1292. Isotherme Kompressibilität bei 20° zwischen 100 und 500 megabar: $47,1 \times 10^{-6}$ cm²/megadyn (RICHARDS, STULL, MATHEWS, SPEYERS, *Am. Soc.* **34**, 989). Viscosität bei 25°: 0,0204 g/cm sec (M., TH., D., *Soc.* **101**, 1012); bei 55°: 0,01081 g/cm sec (TH., *Soc.* **103**, 320). Oberflächenspannung zwischen 16° (37,17 dyn/cm) und 70° (31,80 dyn/cm): KR., M., *M.* **35**, 1350. Zur Oberflächenspannung vgl. a. MORGAN, DAGHLIAN, *Am. Soc.* **33**, 675; *Ph. Ch.* **78**, 173. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes, der unverdünnten Substanz sowie der alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* **97**, 1551, 1553, 1556; der unverdünnten Substanz: BALY, TRYHORN, *Soc.* **107**, 1068; der Lösung in Alkohol und der Lösung in alkoh. Salzsäure: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 51. Fluorescenzspektrum in Alkohol und in alkoh. Salzsäure: L., v. E. Dielektr.-Konst. bei 19°: 5,4 ($\lambda = 60$ cm) (Do.); bei 1,5°: 6,3, bei 19,8°: 5,9 ($\lambda = \infty$) (W.). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **7**, 23; *A. ch.* [8] **19**, 59. — Verhalten von Gemischen aus Äthylanilin und Diäthylanilin bei der Destillation mit Wasserdampf: GOLODETZ, *Ph. Ch.* **78**, 651. Dichte, Viscosität, Oberflächenspannung und spezifische Wärme von Gemischen mit Nitrobenzol: KR., M., G., *M.* **35**, 1292, 1310, 1350, 1382. Wärmetönung beim Mischen mit Nitrobenzol:

KR., M., G., *M.* **35**, 1310. Absorptionsspektrum und Farbintensität von binären Gemischen mit Nitrobenzol und mit o-Nitro-toluol: BIRON, MORGULEWA, Ж. **46**, 1604; *C.* **1915** II, 268.

Chemisches Verhalten. Äthylanilin liefert beim Erhitzen mit feinverteiltem Nickel auf 300—350° Anilin und andere Produkte (SABATIER, GAUDION, *C. r.* **165**, 313). Bei der Reduktion mit Wasserstoff in Essigsäure unter 3 Atm. Überdruck bei 80° in Gegenwart von kolloidalem Platin entstehen Äthylcyclohexylamin und Äthyldicyclohexylamin (SKITA, BERENDT, *B.* **52**, 1528). Äthylanilin kondensiert sich beim Erhitzen mit Benzoin in Gegenwart von Äthylanilin-hydrochlorid zu 1-Äthyl-2.3-diphenyl-indol (RICHARDS, *Soc.* **97**, 978). Kondensiert sich mit Oxalylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu 1-Äthyl-isatin (STOLLÉ, *B.* **46**, 3916; D. R. P. 281046; *C.* **1915** I, 71; *Frdl.* **12**, 254). Liefert beim Erwärmen mit Mesoxalsäurediäthylester in Eisessig auf 60° 1-Äthyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester und 4-Äthylamino-phenyltartronsäure-diäthylester (GUYOT, MARTINET, *C. r.* **156**, 1627; M., *A. ch.* [9] **11**, 51). Reaktion mit Benzolsulfochlorid in wasserfreiem Äther: SCHWARTZ, DEHN, *Am. Soc.* **39**, 2450. Äthylanilin liefert beim Erhitzen mit Benzidin und Schwefel auf 240—250° einen gelben Farbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 293101; *C.* **1916** II, 292; *Frdl.* **12**, 525). — Äthylanilin liefert mit Eisenchlorid in Gegenwart von wenig Salzsäure eine grüne Lösung; aus dieser Lösung fallen bei genügender Konzentration dunkelgrüne Flocken aus, die in Chloroform mit grüner Farbe löslich sind; die grüne Lösung in Chloroform wird durch Natronlauge blau (WOLFF, *A.* **394**, 106). Eine schwach alkalische Lösung von Äthylanilin wird durch verd. Chlorkalk-Lösung blau; die blaue Färbung geht bald über Grün und Dunkelbraun in Gelb über (LEECH, *Am. Soc.* **35**, 1044).

Salze und additionelle Verbindungen des Äthylanilins. $C_8H_{11}N + HCl$. Kryoskopisches Verhalten in Eisessig und p-Toluidin: TURNER, POLLARD, *Soc.* **105**, 1768, 1774. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: T., *Soc.* **99**, 892; in Wasser, Alkohol und Isoamylalkohol: T., P., *Soc.* **105**, 1761, 1766, 1771. Elektrisches Leitvermögen in Anilin bei 0°, 25° und 35°: PEARCE, *J. phys. Chem.* **19**, 24. — $C_8H_{11}N + HI$. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: T., *Soc.* **99**, 892. — $C_8H_{11}N + HBr + AuBr_3$. Wurde nicht rein erhalten. Dunkelbraunrote Nadeln. Zersetzt sich an der Luft (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 377). — $Ca(C_8H_{10}N)_2$. *B.* Aus Äthylanilin und Calciumhydrid beim Erhitzen unter Luftabschluß (EBLER, D. R. P. 283597; *C.* **1915** I, 1102; *Frdl.* **12**, 123). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe Blättchen (G., FLURY, *J. pr.* [2] **86**, 156). — $2C_8H_{11}N + 2HBr + TeBr_4$. Bräunlichrote rhombische Tafeln (G., FL., *J. pr.* [2] **86**, 162). — $2C_8H_{11}N + 2HBr + OsBr_4$. Schwarze Krystalle (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 323). — $2C_8H_{11}N + 2HBr + PtBr_4$. Mikroskopische rote Nadeln. F: 209° bis 210° (unkorr.; bei raschem Erhitzen) (G., *B.* **43**, 3231).

[β-Nitro-äthyl]-anilin $C_8H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Aus Anilin und Nitroäthylen in Äther unter Kühlung (WIELAND, SAKELLARIOS, *B.* **52**, 903). — Blätter. F: 37°. Löst sich in Säuren und in Alkalien. — Liefert beim Behandeln mit Nitrit in saurer Lösung ein bei etwa 62° schmelzendes hellgelbes Nitrosamin. — Hydrochlorid. Krystalle.

Methyläthylanilin $C_9H_{13}N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot C_2H_5$ (*S. 162*). D_4^{55}: 0,9193 (THOLE, *Soc.* **103**, 320). Viscosität bei 55°: 0,00972 g/cmsec (THOLE). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Allylbromid in Alkohol bei 40°: THOMAS, *Soc.* **103**, 597. — $C_9H_{13}N + HCl + HgCl_2$. Nadeln. Löslich in Wasser (KOMATSU, *C.* **1913** I, 799). — $2C_9H_{13}N + HgCl_2 + HgO$. Schuppen (aus Benzol). Löslich in Benzol, unlöslich in Wasser und Alkohol (K.). — $2C_9H_{13}N + H_4Fe(CN)_6$. Krystalliner Niederschlag (K.). — Pikrat $C_9H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Grünlichgelbe Prismen. F: 134—135° (SINGH, *Soc.* **109**, 790). Löslich in Benzol, Äther und Alkohol (K.).

Methyl-[β-chlor-äthyl]-anilin $C_9H_{12}NCl = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Erwärmen von Methyl-[β-brom-äthyl]-anilin (s. u.) mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **52**, 1718, 1720). — Schwach gelbe Flüssigkeit, die beim Aufbewahren dunkler wird. Kp_{13}: 134°. — Reagiert mit Magnesium und Oxoverbindungen wie Methyl-[β-brom-äthyl]-anilin (v. BR., K., *B.* **52**, 1727). Beim Behandeln mit konz. Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad entsteht Methyl-[β-brom-äthyl]-anilin; bei Einw. von Jodwasserstoff bildet sich Methyl-[β-jod-äthyl]-anilin (v. BR., K., *B.* **52**, 1722). Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung 4-Nitroso-methyl-[β-chlor-äthyl]-anilin (v. BR., K., *B.* **52**, 1719). Methyl-[β-chlor-äthyl]-anilin reagiert mit benzoesaurem Natrium bei 150° unter Bildung von Methyl-[β-benzoyloxy-äthyl]-anilin (v. BR., K., *B.* **52**, 1720). — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 107° (v. BR., K., *B.* **52**, 1719).

Methyl-[β-brom-äthyl]-anilin $C_9H_{12}NBr = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol Methylanilin mit 1,5 Mol Äthylenbromid auf dem Wasserbad, neben N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **50**, 1639). Aus Methyl-[β-chlor-äthyl]-anilin beim Behandeln mit konz. Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad (v. BR., KIRSCHBAUM, *B.* **52**, 1722). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_2: 117—123°; Kp_{13}: 140—144° (v. BR., H., M., *B.* **50**, 1640). — Zersetzt sich beim Aufbewahren sowie beim Erhitzen unter Bildung dunkler Produkte (v. BR., H., M., *B.* **50**, 1640). Liefert beim Erwärmen

mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad Methyl-[β-chlor-äthyl]-anilin (v. BR., K., *B.* **52**, 1718). Bei Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure entsteht 4-Nitroso-methyl-[β-brom-äthyl]-anilin (v. BR., H., M., *B.* **50**, 1642). Addiert 1 Mol Brom in Eisessig unter Bildung eines öligen Produktes (v. BR., H., M., *B.* **50**, 1642). Liefert beim Behandeln mit Natrium in Äther N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-tetramethylendiamin (v. BR., H., M., *B.* **50**, 1644). Wird Methyl-[β-brom-äthyl]-anilin mit Magnesium in Äther zur Reaktion gebracht, so entsteht ein Produkt, aus dem bei der Zersetzung Methyläthylanilin und N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-tetramethylendiamin erhalten werden; das mit Magnesium erhaltene Produkt liefert mit Butyraldehyd in Äther Methyl-[γ-oxy-n-hexyl]-anilin und reagiert nicht mit Ketonen (v. BR., H., M., *B.* **50**, 1648). Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Petroläther neben anderen Produkten 1-Methyl-2.3-dihydro-indol (v. BR., H., M., *B.* **50**, 1643). Mit Methyljodid entsteht beim Aufbewahren in der Kälte sowie beim Erwärmen im offenen Gefäß Dimethyl-[β-brom-äthyl]-phenylammoniumjodid, beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° dagegen eine Verbindung $C_{10}H_{14}NBrI_2$ (?) (dunkelviolette Krystalle vom Schmelzpunkt 117°) (v. BR., H., M., *B.* **50**, 1641). Liefert beim Erwärmen mit Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure 4.4'-Bis-[methyl-(β-chlor-äthyl)-amino]-diphenylmethan, in Gegenwart von Bromwasserstoff 4.4'-Bis-[methyl-(β-brom-äthyl)-amino]-diphenylmethan (v. BR., H., M., *B.* **51**, 274). Einw. von Bromcyan: v. BR., H., M., *B.* **50**, 1646. — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus Äther). F: 125° (v. BR., H., M., *B.* **50**, 1641).

Methyl-[β-jod-äthyl]-anilin $C_9H_{12}NI = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2I$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Methyl-[β-chlor-äthyl]-anilin bei Einw. von Jodwasserstoff auf dem Wasserbad (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **52**, 1722). — Krystallmasse. F: 43—44°. Kp_{11}: 140°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Dunkelfärbung. — $C_9H_{12}NI + HI$. Krystalle (aus Wasser oder aus Alkohol + Äther). F: 139°. Sehr wenig löslich in Wasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 133°. Schwer löslich in Alkohol.

Inaktives Methyläthylanilinoxyd $C_9H_{13}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)(C_2H_5)O$ *(S. 163)*. *B.* Zur Bildung aus Methyläthylanilin durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd vgl. MEISENHEIMER, *A.* **385**, 119. — Krystalle (aus Benzol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser, Aceton und Essigester. — Zersetzt sich beim Erhitzen. Beim Aufbewahren entstehen Methyläthylanilin und eine krystalline Substanz. — $C_9H_{13}ON + HCl$. Krystalle (aus Aceton). F: 124—126°.

Linksdrehendes Methyläthylanilinoxyd $C_9H_{13}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)(C_2H_5)O$ *(S. 163)*. Äußerst hygroskopische, zersetzliche Krystalle. $[\alpha]_D$: —16,0° (in Wasser; c = 1,3); $[\alpha]_D$: —5,2° (in Benzol; c = 1,8) (MEISENHEIMER, *A.* **385**, 125). — Die Lösungen in Wasser und in Benzol zersetzen sich beim Aufbewahren. — $C_9H_{13}ON + HCl$. Krystalle (aus Aceton + Äther). $[\alpha]_D$: —21,3° (in Wasser; c = 2,2). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther. Zersetzt sich beim Aufbewahren. — Pikrat $C_9H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_9H_{13}ON + C_{10}H_{15}O_4BrS$.

Rechtsdrehendes Methyläthylanilinoxyd $C_9H_{13}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)(C_2H_5)O$ *(S. 163)*. *B.* Das d-Tartrat entsteht aus inaktivem Methyläthylanilinoxyd beim Behandeln mit d-Weinsäure in Alkohol (MEISENHEIMER, *A.* **385**, 123). — Hygroskopische, zersetzliche Tafeln (aus Benzol + Äther). $[\alpha]_D$: +5,1° (in Benzol; c = 1,8). — $C_9H_{13}ON + HCl$. Krystalle (aus Aceton + Äther). $[\alpha]_D$: +21,3° (in Wasser; c = 1—3,6). Sehr leicht löslich in Aceton. Zersetzt sich beim Aufbewahren. — d-Tartrat $C_9H_{13}ON + C_4H_6O_6$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 134—135°. $[\alpha]_D$: +27,2° (in Wasser; c = 1,7—6,2). Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, ziemlich schwer in Essigester. Die wäßr. Lösung reagiert sauer. — Pikrat $C_9H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$.

Dimethyläthylphenylammoniumhydroxyd $C_{10}H_{17}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)_2(C_2H_5)\cdot OH$ *(S. 163)*. — $C_{10}H_{16}N\cdot I$. F: 136°; sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in heißem Aceton (WILLSTÄTTER, UTZINGER, *A.* **382**, 149). — Nitrit. Krystalle. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 20°: RÂY, DHAR, *Soc.* **103**, 14. — $C_{10}H_{16}N\cdot I + 2CS(NH_2)_2$. Prismen. F: 112° (ATKINS, WERNER, *Soc.* **101**, 1990). Zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur.

Dimethyl-[β-chlor-äthyl]-phenylammoniumhydroxyd $C_{10}H_{16}ONCl = C_6H_5\cdot N(CH_3)_2(CH_2\cdot CH_2Cl)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Methyl-[β-chlor-äthyl]-anilin beim Aufbewahren mit Methyljodid (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **52**, 1719). — Jodid. Blättchen (aus Alkohol). F: 125°.

Dimethyl-[β-brom-äthyl]-phenylammoniumhydroxyd $C_{10}H_{16}ONBr = C_6H_5\cdot N(CH_3)_2(CH_2\cdot CH_2Br)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Methyl-[β-brom-äthyl]-anilin beim Behandeln mit Methyljodid in der Kälte oder im offenen Gefäß in der Wärme (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **50**, 1641). — $C_{10}H_{15}BrN\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 122°. Leicht löslich in Alkohol.

Diäthylanilin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2$ (S. 164). B. Beim Erhitzen von 1 Mol Anilin mit 4 Mol Alkohol und wenig Jod auf 220—235° (KNOEVENAGEL, J. pr. [2] 89, 31; KNOLL & Co., D. R. P. 250236; C. 1912 II, 1084; Frdl. 11, 157). — Diäthylanilin wird von Anilin durch wiederholte Behandlung mit kleinen Mengen 96%iger Schwefelsäure und Abfiltrieren des ausgeschiedenen Anilinsulfats getrennt (PRICE, C. 1919 I, 619).

Physikalische Eigenschaften. E: —38,1°; Kp_{760}: 216,5° (korr.) (TIMMERMANS, C. 1911 II, 1016). $D_{15}^{15,5}$: 0,9350 (DOBROSSERDOW, Ж. 43, 125; C. 1911 I, 955); D_4^{25}: 0,933 (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, Soc. 101, 1012); D_4^{15}: 0,9196 (THOLE, Soc. 103, 320); D_4^0: 0,9504; $D_4^{76,5}$: 0,8901 (DRUCKER, KASSEL, Ph. Ch. 76, 371); D_4^t zwischen 25,5° (0,9303) und 76,0° (0,8898): KREMANN, MEINGAST, GUGL, M. 35, 1289. Isotherme Kompressibilität zwischen 100 und 500 megabar bei 20°: $50,7 \times 10^{-6}$ cm²/megadyn (RICHARDS, STULL, MATHEWS, SPEYERS, Am. Soc. 34, 989). Fluidität bei 0°: 26,05, bei 76,5°: 127,7 cmsec/g (DR., K.). Viscosität bei 25°: 0,0195 g/cmsec (M., TH., D., Soc. 101, 1012); bei 55°: 0,01102 g/cmsec (TH., Soc. 103, 320). Oberflächenspannung zwischen 15,5° (34,59 dyn/cm) und 50,0° (31,40 dyn/cm): KR., M., M. 35, 1344. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes, der unverdünnten Substanz und der alkoh. Lösung: PURVIS, Soc. 97, 1551, 1553, 1556. Dielektr.-Konst. bei 18,7°: 5,5 (λ = 60 cm) (Do.). Elektrische Doppelbrechung: LEISER, Abh. Dtsch. Bunsen-Ges. No. 4 [1910], S. 69. — Verhalten von Gemischen aus Diäthylanilin und Äthylanilin bei der Destillation mit Wasserdampf: GOLODETZ, Ph. Ch. 78, 651. Dichte und Viscosität von Gemischen mit Isoamylalkohol: DR., K., Ph. Ch. 76, 371. Dichte, Viscosität, Oberflächenspannung und spezifische Wärme von Gemischen mit Nitrobenzol: KR., M., G., M. 35, 1289, 1310, 1344, 1382. Wärmetönung beim Vermischen mit Nitrobenzol: KR., M., G., M. 35, 1310. Absorptionsspektrum und Farbintensität von binären Gemischen mit Nitrobenzol und mit o-Nitro-toluol: BIRON, MORGULEWA, Ж. 46, 1604; C. 1915 II, 268.

Chemisches Verhalten. Beim Überleiten von Diäthylanilin über Nickelpulver bei 300° bis 350° entstehen Anilin und wenig Benzol (SABATIER, GAUDION, C. r. 165, 313). Diäthylanilin liefert beim Behandeln mit Wasserstoff in Essigsäure bei 40—50° in Gegenwart von kolloidalem Platin Diäthylcyclohexylamin (SKITA, BERENDT, B. 52, 1527). Löst man 100 g Diäthylanilin in Schwefelsäure (D: 1,84), sodaß das Volumen der Lösung 1200 cm³ beträgt, und versetzt man 120 cm³ dieser Lösung mit einer Mischung von 14 g Salpetersäure (D: 1,49) und 42 g Schwefelsäure bei 0°, so erhält man nach mehrstündigem Aufbewahren und Eingießen des Reaktionsgemisches in ein Gemisch aus 250 g Wasser und 250 g Eis N.N-Diäthyl-2.4-dinitro-anilin, N.N-Diäthyl-3.4-dinitro-anilin und N.N-Diäthyl-2.5-dinitro-anilin (VAN ROMBURGH, Akad. Amsterdam Versl. 18, 178; C. 1910 I, 1242; vgl. a. HANTZSCH, B. 43, 1674). Addition von Jodwasserstoff: EPHRAIM, HOCHULI, B. 48, 636. Geschwindigkeit der Reaktion mit Allylbromid in Alkohol bei 40°: THOMAS, Soc. 103, 598. Diäthylanilin liefert beim Erhitzen mit Äthylenbromid auf 180° N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin und eine geringe Menge 1.4-Diphenyl-piperazin (THORPE, WOOD, Soc. 103, 1608). Erhitzt man Diäthylanilin mit Trimethylenbromid auf 180°, so entsteht als Hauptprodukt 1-Äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und daneben in sehr geringer Menge N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-trimethylendiamin; läßt man Trimethylenbromid während 36 Stdn. bei Zimmertemperatur auf Diäthylanilin einwirken und erhitzt dann das Reaktionsgemisch auf 180°, so kehrt sich das Mengenverhältnis um (THOR., W.). Beim Erhitzen von Diäthylanilin mit überschüssigem Formaldehyd und Salzsäure entstehen 4.4'-Bis-diäthylamino-diphenylmethan und 4-Diäthylamino-benzylalkohol neben anderen Produkten (v. BRAUN, KRUBER, B. 45, 2996). Reaktion mit Acetylchlorid in wasserfreiem Äther: DEHN, Am. Soc. 34, 1408. Beim Erhitzen von Diäthylanilin mit Bromessigsäureäthylester auf 180° entsteht Äthylanilino-essigsäureäthylester (THORPE, WOOD, Soc. 103, 1605), beim Erhitzen mit Chloressigsäureisoamylester auf 240° Äthylanilino-essigsäureisoamylester (ÖCHSLIN, A. ch. [9] 1, 244). Die Bildung der beim Erhitzen von Diäthylanilin mit α-Brom-fettsäureestern unter Abspaltung von Bromwasserstoff entstehenden ungesättigten Fettsäureester kann man zurückdrängen, wenn man die Komponenten vor dem Erhitzen bei Zimmertemperatur aufeinander einwirken läßt; man erhält dann die entsprechenden α-Anilino-fettsäureester (THOR., W.).

Salze und additionelle Verbindungen des Diäthylanilins. $C_{10}H_{15}N + HCl$. Kryoskopisches Verhalten in Bromoform: TURNER, Soc. 101, 1928. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: T., Soc. 99, 892. — $C_{10}H_{15}N + 2HCl$. Beginnt bei 53° zu schmelzen und ist innerhalb weniger Grade vollkommen geschmolzen (EPHRAIM, B. 47, 1833). Dampfdruck des Chlorwasserstoffs über dem Dihydrochlorid zwischen 19° und 86,5°: E. — $C_{10}H_{15}N + 2HBr$. Beginnt bei 35° zu schmelzen und ist bei 51° fast vollständig geschmolzen (E., HOCHULI, B. 48, 634). Dampfdruck des Bromwasserstoffs über dem Dihydrobromid zwischen 0° (14 mm) und 80° (859 mm): E., H. — Hydrojodid. Kryoskopisches Verhalten in Bromoform: T., Soc. 101, 1928. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: T., Soc. 99, 892. — $C_{10}H_{15}N + HBr + AuBr_3$. Kupferrote Blättchen (GUTBIER, HUBER, Z. anorg. Ch. 85, 377). — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe rhombische Tafeln (G., FLURY, J. pr. [2] 86, 156). Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft. — $2C_{10}H_{15}N + 2HBr + TeBr_4$. Rote rhombische Krystalle (G.,

F., *J. pr.* [2] **86**, 162). — $2C_{10}H_{15}N + 2HBr + OsBr_4$. Schwarze Krystalle (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 324). — $2C_{10}H_{15}N + 2HBr + PtBr_4$. Rote prismatische Krystalle (G., *B.* **43**, 3231).

Neutrales Salz der l-Äpfelsäure. Über das Drehungsvermögen vgl. MINGUIN, *A. ch.* [8] **25**, 154. — Saures Salz der l-Äpfelsäure. F: 67° (M., *A. ch.* [8] **25**, 155). Über das Drehungsvermögen vgl. M. — Neutrales Salz der d-Weinsäure. Über das Drehungsvermögen vgl. M., WOHLGEMUTH, *C. r.* **147**, 980; M., *A. ch.* [8] **25**, 149. — Saures Salz der d-Weinsäure. Über das Drehungsvermögen vgl. M., W.; M. — Pikrat $C_{10}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 142° (SINGH, *Soc.* **109**, 790). Löslich in heißem Alkohol (KOMATSU, *C.* **1913** I, 800).

Äthyl-[β-brom-äthyl]-anilin $C_{10}H_{14}NBr = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Äthylanilin und Äthylenbromid beim Erwärmen auf dem Wasserbad (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **51**, 278). — Gelbliche Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{15}: 151—154°. — Liefert ein öliges Jodmethylat. — Pikrat. Krystalle. F: 95°.

Propylanilin $C_9H_{13}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 166)*. Viscosität bei 25°: 0,253 g/cmsec (THOLE, *Soc.* **105**, 2011).

Methylpropylanilin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 167)*. Kp: 225° (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **52**, 1729). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Allylbromid in absol. Alkohol bei 40°: THOMAS, *Soc.* **103**, 598. — $2C_{10}H_{15}N + H_4Fe(CN)_6$. Krystallinisch. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (KOMATSU, *C.* **1913** I, 799). — Pikrat $C_{10}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 103—104° (K.), 106—107° (SINGH, *Soc.* **109**, 791).

Methyl-[γ-chlor-propyl]-anilin $C_{10}H_{14}NCl = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Methylanilin und überschüssigem Trimethylenbromid bei folgender Einw. von konz. Salzsäure auf das intermediär entstandene Methyl-[γ-brom-propyl]-anilin auf dem Wasserbad (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **52**, 1722). — Hellgelbes Öl. Färbt sich beim Aufbewahren dunkler. Kp_{13}: 140—144°. — Liefert bei Einw. von Natrium N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-hexamethylendiamin. Geht beim Erwärmen mit konz. Bromwasserstoffsäure in Methyl-[γ-brom-propyl]-anilin über. Beim Nitrosieren entsteht ein dunkles Öl. Bleibt beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Petroläther unverändert (v. BR., K.). — Die Lösung von Methyl-[γ-chlor-propyl]-anilin und Magnesium in Äther reagiert bei Einw. von Aceton, Isovaleraldehyd oder Cyclohexanon wie die entsprechende Bromverbindung (s. u.); die Reaktion verläuft langsamer, sie läßt sich durch Zusatz einiger Tropfen äther. Methylmagnesiumjodid-Lösung beschleunigen (v. BR., K., *B.* **52**, 1727). — Chloroplatinat. Krystalle. F: 154—156°. — Pikrat. Krystalle. F: 113°.

Dimethyl-[γ-chlor-propyl]-phenyl-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{18}ONCl = C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Methyl-[γ-chlor-propyl]-anilin und Methyljodid (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **52**, 1723). — $C_{11}H_{17}ClN \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 107—108°.

Methyl-[γ-brom-propyl]-anilin $C_{10}H_{14}NBr = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Durch mehrstündiges Erwärmen von Methyl-[γ-chlor-propyl]-anilin mit konz. Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **52**, 1724). — Kp_{12}: 150—155° (geringe Zersetzung); $Kp_{ca.\ 0,01}$: 117—121°. — Die Magnesium-Verbindung liefert mit Aceton Methyl-[δ-oxy-isohexyl]-anilin und wenig Methylpropylanilin, mit Isovaleraldehyd Methyl-[δ-oxy-ζ-methyl-n-heptyl]-anilin und wenig N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-hexamethylendiamin, mit Cyclohexanon Methyl-[γ-(1-oxy-cyclohexyl)-propyl]-anilin und wenig Methylpropylanilin (v. BR., K., *B.* **52**, 1728). Liefert ein öliges Jodmethylat. — $2C_{10}H_{14}NBr + 2HCl + PtCl_4$. F: 132°. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat. Schwefelgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 94—95°.

Äthylpropylanilin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 167)*. Gelbes Öl. Kp_{762}: 223—225° (KOMATSU, *C.* **1913** I, 799). — $2C_{11}H_{17}N + H_4Fe(CN)_6$. Krystallpulver. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Pikrat $C_{11}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Kanariengelbes Krystallpulver. F: 94—95°. Löslich in Benzol und Alkohol.

Methyläthylpropylphenylammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3)(C_2H_5)(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot OH$ *(S. 167)*. — $C_{12}H_{20}N \cdot I + PtI_4$. Schwarzbrauner Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser (DATTA, GHOSH, *Am. Soc.* **36**, 1019).

Dipropylanilin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 167)*. Addition von Chlorwasserstoff: EPHRAIM, HOCHULI, *B.* **48**, 632.

Butylanilin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ *(S. 168)*. *B.* Als Hauptprodukt durch Erhitzen molekularer Mengen Anilin und Butylchlorid auf dem Wasserbad, schneller im Autoklaven auf 130—140°, neben Dibutylanilin (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **111**, 1027; **113**, 101). Durch Erhitzen von Anilinhydrochlorid und Butylalkohol im Autoklaven auf 200°, neben Dibutylanilin (R., H., *Soc.* **113**, 102). — Kp_{752}: 241—242° (R., H., *Soc.* **111**, 1028). — Verhalten bei der Nitrierung: R., H., *Soc.* **111**, 1028.

Methylbutylanilin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ *(S. 168)*. *B.* Durch Erhitzen von Methyläthylbutylphenylammoniumhydroxyd (KOMATSU, *C.* **1913** I, 801). — $2C_{11}H_{17}N + H_4Fe(CN)_6$. Hellgrünes Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (K., *C.* **1913** I, 799). — Pikrat $C_{11}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Kanariengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nach KOMATSU bei 141—142°, nach REILLY, HICKINBOTTOM (*Soc.* **117**, 109) bei 90°. Löslich in Benzol und heißem Alkohol (K.).

Äthylbutylanilin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ *(S. 168)*. Gelbes Öl. Kp: 235—240° (KOMATSU, *C.* **1913** I, 799). — $2C_{12}H_{19}N + H_4Fe(CN)_6$. Krystallpulver. Unlöslich in Alkohol. — Pikrat $C_{12}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Kanariengelbe Prismen (aus Alkohol). F: 89—90°. Löslich in Benzol und heißem Alkohol.

Methyläthylbutylphenylammoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)(C_2H_5)(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot OH$ *(S. 168)*. *B.* Das Jodid entsteht aus Methyläthylanilin und Butyljodid (KOMATSU, *C.* **1913** I, 801). — Liefert beim Erhitzen Methylbutylanilin. — $C_{13}H_{22}N\cdot I$. Prismen (aus Wasser). F: 72—73°[1]. Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. — $2C_{13}H_{22}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 195—196°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Dibutylanilin $C_{14}H_{23}N = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen molekularer Mengen Butylanilin und Butylchlorid am Rückflußkühler oder besser im Autoklaven auf 180° (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **113**, 101). Neben Butylanilin in geringer Menge beim Erhitzen molekularer Mengen Anilin und Butylchlorid auf dem Wasserbad oder im Autoklaven auf 130—140° (R., H., *Soc.* **111**, 1027; **113**, 101). Neben Butylanilin bei längerem Erhitzen von Anilinhydrochlorid und Butylalkohol im Autoklaven auf 200° (R., H., *Soc.* **113**, 102). — Fast farblose, schwach riechende Flüssigkeit. Kp_{767}: 260—263°. Unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar; löslich in Säuren (R., H., *Soc.* **113**, 102). — Färbt sich beim Aufbewahren allmählich dunkel (R., H., *Soc.* **113**, 102). Liefert bei Einw. von Natriumnitrit in salzsaurer Lösung unter Kühlung p-Nitroso-dibutylanilin (R., H., *Soc.* **113**, 103; vgl. dagegen KARRER, *B.* **48**, 1398). Einw. von Salpeterschwefelsäure: R., H., *Soc.* **113**, 103. Überführung in eine Sulfonsäure: R., H., *Soc.* **113**, 102. Die Lösung in verd. Salzsäure liefert bei Zusatz von Kaliumferrocyanid-Lösung einen weißen, in Alkohol sehr wenig löslichen, in Äther und Wasser unlöslichen Niederschlag (R., H., *Soc.* **113**, 102). Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid ein grünes Produkt (R., H., *Soc.* **113**, 103). Die Lösung in Eisessig liefert bei allmählicher Einw. einer Lösung von diazotierter Sulfanilsäure nach REILLY, HICKINBOTTOM (*Soc.* **113**, 109) 4'-Dibutylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4), nach KARRER (*B.* **48**, 1405) 4'-Butylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4). — $2C_{14}H_{23}N + 3HCl$. Nadeln. F: 90—105°; sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol, unlöslich in Äther (R., H., *Soc.* **113**, 103). — Pikrat $C_{14}H_{23}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln (aus Äther). F: 125°; leicht löslich in Aceton, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther (R., H., *Soc.* **113**, 103).

Methylisobutylanilin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 168)*. — $2C_{11}H_{17}N + H_4Fe(CN)_6$. Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (KOMATSU, *C.* **1913** I, 799). — Pikrat $C_{11}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Kanariengelbe Platten (aus Alkohol). F: 99—100°. Löslich in Benzol und heißem Alkohol (K.).

Äthylisobutylanilin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 168)*. Gelbes Öl. Kp_{760}: 225—228° (KOMATSU, *C.* **1913** I, 799). — $2C_{12}H_{19}N + H_4Fe(CN)_6$. Hellgrünes Krystallpulver. Unlöslich in Alkohol. — Pikrat $C_{12}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Kanariengelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 91—92°. Löslich in Benzol und heißem Alkohol.

Methylpropylisobutylphenylammoniumhydroxyd $C_{14}H_{25}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)(CH_2\cdot C_2H_5)[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Methylisobutylanilin und Propyljodid oder aus Methylpropylanilin und Isobutyljodid (KOMATSU, *C.* **1913** I, 801). — Liefert beim Erhitzen Methylpropylanilin. — Jodid. Viscose Masse. Löslich in Wasser. — $2C_{14}H_{24}N\cdot Cl + PtCl_4$.

Diisobutylanilin $C_{14}H_{23}N = C_6H_5\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$ *(S. 168)*. Erstarrt bei —79° amorph (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 148). Kp_{21}: 146°; D_4^{0}: 0,9099; D_4^{25}: 0,8901; D_4^{50}: 0,8725. Oberflächenspannung zwischen 0° (32,8 dyn/cm) und 195,8° (15,9 dyn/cm): J.

---
[1]) Vgl. jedoch den abweichenden Schmelzpunkt im *Hptw.*

Isoamylanilin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5\cdot NH\cdot C_5H_{11}$ *(S. 169)*. *B.* Durch Hydrieren von Isoamylidenanilin in Gegenwart von feinverteiltem Nickel bei 220—230° (MAILHE, *Bl.* [4] **25**, 324). Als Hauptprodukt neben Diisoamylanilin beim Erhitzen von 1,5 Mol Anilin und 1 Mol Isoamylalkohol in Gegenwart von Jod auf 230—240° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 32). — D_4^{55}: 0,8912 (THOLE, *Soc.* **103**, 320). Viscosität bei 55°: 0,01724 g/cmsec (TH.). — Liefert bei Einw. von Isoamyljodid und Magnesium bei 80°, folgendem Erhitzen auf 220° und Einleiten von trocknem Kohlendioxyd unter Steigerung der Temperatur auf 260° p-Isoamylamino-benzoesäure in sehr geringer Menge (HOUBEN, FREUND, *B.* **46**, 3835). — $C_{11}H_{17}N + HBr + AuBr_3$. Braunrote Krystalle. Optische Eigenschaften der Krystalle: GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 377. — $2C_{11}H_{17}N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbgrüne Krystalle. Krystallographisches: G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 175. — $2C_{11}H_{17}N + 2HBr + TeBr_4$. Hellbräunlichrote Krystalle. Optische und krystallographische Eigenschaften: G., F., *Z. anorg. Ch.* **86**, 186. Zersetzt sich an der Luft allmählich. — $2C_{11}H_{17}N + 2HCl + OsCl_4$. Orangerote Nadeln (aus Alkohol) (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 336). — $2C_{11}H_{17}N + 2HBr + OsBr_4$. Fast schwarze Krystalle (G., M., *Z. anorg. Ch.* **89**, 324).

Methylisoamylanilin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot C_5H_{11}$ *(S. 169)*. — $2C_{12}H_{19}N + H_4Fe(CN)_6$. Hellgrünes Krystallpulver. Schwer löslich in Alkohol (KOMATSU, *C.* **1913** I, 799). — Pikrat $C_{12}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Kanariengelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 93—94° (KOMATSU, *C.* **1913** I, 799). Löslich in Benzol und Alkohol.

Äthylisoamylanilin $C_{13}H_{21}N = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot C_5H_{11}$ *(S. 169)*. Kp: 259—261° (KOMATSU, *C.* **1913** I, 799). — $2C_{13}H_{21}N + H_4Fe(CN)_6$. Hellgrünes Krystallpulver. Wenig löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{13}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Kanariengelbe Prismen (aus Alkohol). F: 103—104°. Löslich in Benzol und Alkohol.

Methyläthylisoamylphenylammoniumhydroxyd $C_{14}H_{25}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)(C_2H_5)\cdot(C_5H_{11})\cdot OH$ *(S. 169)*. *B.* Das Jodid entsteht aus Methyläthylanilin und Isoamyljodid oder aus Methylisoamylanilin und Äthyljodid (KOMATSU, *C.* **1913** I, 801). — $C_{14}H_{24}N\cdot I$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 154°. — $2C_{14}H_{24}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. F: 191—192°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Methylpropylisoamylphenylammoniumhydroxyd $C_{15}H_{27}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)(CH_2\cdot C_2H_5)(C_5H_{11})\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Methylisoamylanilin und Propyljodid oder aus Methylpropylanilin und Isoamyljodid (KOMATSU, *C.* **1913** I, 801). — Liefert beim Erhitzen Methylpropylanilin. — Jodid. Gummiartige Masse. — $2C_{15}H_{26}N\cdot Cl + PtCl_4$. F: 183—183,5°.

Methylbutylisoamylphenylammoniumhydroxyd $C_{16}H_{29}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)(C_5H_{11})\cdot OH$. *B.* Aus dem Jodid durch feuchtes Silberoxyd (KOMATSU, *C.* **1913** I, 801). — Liefert beim Erhitzen Methylisoamylanilin. — Jodid. Gummiartige Masse. — $2C_{16}H_{28}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). F: 191—192°. Unlöslich in Alkohol.

Diisoamylanilin $C_{16}H_{27}N = C_6H_5\cdot N(C_5H_{11})_2$ *(S. 169)*. *B.* Als Hauptprodukt neben Isoamylanilin aus 1 Mol Anilin und 6 Mol Isoamylalkohol in Gegenwart von Jod bei 230 bis 240° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 32; KNOLL & Co., D. R. P. 250236; *C.* **1912** II, 1084; *Frdl.* **11**, 156). — D_4^{55}: 0,8668 (THOLE, *Soc.* **103**, 320). Viscosität bei 55°: 0,02923 g/cmsec (TH.). — Läßt sich nicht nitrosieren (KARRER, *B.* **48**, 1398). Addition von Chlorwasserstoff: EPHRAIM, HOCHULI, *B.* **48**, 631. Liefert mit diazotierter Sulfanilsäure in Eisessig 4'-Isoamylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) (K., *B.* **48**, 1405).

n-Tridecyl-anilin $C_{19}H_{33}N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von α-Anilino-myristinsäure auf 190—280° (LE SUEUR, *Soc.* **97**, 2439). — Nadeln (aus Methanol). F: 23—24°. Kp_{25}: 251°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol und Petroläther, unlöslich in Wasser; unlöslich in Salzsäure, leicht löslich in konz. Schwefelsäure. — $C_{19}H_{33}N + HCl$. Tafeln (aus Petroläther). F: 94,5—95,5°. Leicht löslich in der Kälte in Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in kaltem Aceton und Äther. Wird durch heißes Wasser hydrolysiert.

n-Pentadecyl-anilin $C_{21}H_{37}N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Anilino-palmitinsäure beim Erhitzen auf 190—280° (LE SUEUR, *Soc.* **97**, 2437). Aus Pentadecylchlorid und überschüssigem Anilin auf dem Wasserbad (v. BRAUN, SOBECKI, *B.* **44**, 1472). — Krystalle (aus Alkohol). F: 34—35° (LE S.), 36° (v. BR., So.). Kp_{40}: 271° (LE S.). Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, Petroläther und Äthylacetat, leicht in heißem, schwer in kaltem Alkohol; leicht löslich in konz. Schwefelsäure, unlöslich in Salzsäure (LE S.). — $C_{21}H_{37}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther oder Petroläther). F: 97° (v. BR., So.), 97,5° (LE S.). Leicht löslich in kaltem Chloroform und siedendem Petroläther, unlöslich in der Kälte in Wasser, Äther, Aceton, Benzol und Petroläther (LE S.). Wird durch heißes Wasser hydrolysiert (LE S.).

n-Heptadecyl-anilin $C_{23}H_{41}N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_{15}\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Anilino-stearinsäure beim Erhitzen auf 190—280° (LE SUEUR, *Soc.* **97**, 2435). — Krystallisiert aus Alkohol in Tafeln, die sich schnell in Nadeln umwandeln. F: 42—43°. Kp_{35}: 285—286°. Leicht löslich in der Kälte in Äther, Aceton, Petroläther, Benzol, Chloroform und Äthylacetat, schwer in kaltem Alkohol; unlöslich in Salzsäure, leicht löslich in konz. Schwefelsäure. — $C_{23}H_{41}N + HCl$. Tafeln (aus Petroläther). F: 99—100°. Leicht löslich in kaltem Chloroform und siedendem Petroläther, schwer in der Kälte in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Petroläther, unlöslich in kaltem Wasser. Wird durch heißes Wasser hydrolysiert.

Methylvinylanilin $C_9H_{11}N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch trockne Destillation von Trimethyl-[β-methylanilino-äthyl]-ammoniumhydroxyd unter höchstens 25 mm Druck (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **52**, 2263). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{16}: 98—99°. $D_4^{17,95}$: 0,9887. Löslich in Benzol, Äther und Petroläther. — Polymerisiert sich beim Aufbewahren, auch im Dunkeln zu einer roten amorphen Masse. Wird durch Kochen mit Wasser, schneller beim Behandeln mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure auf dem Wasserbad in Methylanilin und Acetaldehyd gespalten. Liefert mit Chlorwasserstoff in absolut-ätherischer Lösung ein zähes, dunkles Produkt, das sich mit Wasser zu salzsaurem Methylanilin umsetzt. Liefert beim Erwärmen mit wäßr. Alkali Methylanilin und eine rote amorphe Substanz. Einw. von Methyljodid: v. BR., K. — Über das Chloroplatinat und das Pikrat vgl. v. BR., K.

Allylanilin $C_9H_{11}N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ *(S. 170).* D_4^{25}: 0,9536 (THOLE, *Soc.* **103**, 320). Viscosität bei 130°: 0,00506 g/cmsec (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1014); bei 55°: 0,01414 g/cmsec (TH.).

Methylallylanilin $C_{10}H_{13}N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ *(S. 170).* D_4^{25}: 0,9242 (THOLE, *Soc.* **103**, 320). Viscosität bei 55°: 0,01068 g/cmsec (TH.). — Addition von Chlorwasserstoff: EPHRAIM, HOCHULI, *B.* **48**, 632. Geschwindigkeit der Reaktion mit Allylbromid in absol. Alkohol bei 40°: THOMAS, *Soc.* **103**, 598. Gibt bei Einw. von CAROscher Säure oder beim Behandeln mit Benzopersäure in Benzol unter Kühlung, ebenso, aber sehr langsam beim Behandeln mit verd. Wasserstoffperoxyd bei 50° Methylallylanilinoxyd (MEISENHEIMER, *B.* **52**, 1671). — $2C_{10}H_{13}N + H_4Fe(CN)_6$. Krystallinisches Pulver. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Färbt sich an der Luft grün (KOMATSU, *C.* **1913** I, 799). — Pikrat $C_{10}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 81—82° (K.).

Methylallylanilinoxyd $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot N(:O)(CH_3)(CH_2\cdot CH:CH_2)$. *B.* Aus Methylallylanilin durch Oxydation mit Benzopersäure in Benzol unter Kühlung; wird als Pikrat isoliert (MEISENHEIMER, *B.* **52**, 1671). Entsteht auch bei der Einw. von CAROscher Säure oder (in geringer Menge) von verd. Wasserstoffperoxyd bei 50° auf Methylallylanilin (M.). — Ist in freiem Zustand nicht rein erhalten worden. — Wird durch heiße Natronlauge in N-Methyl-O-allyl-N-phenyl-hydroxylamin umgelagert. — Pikrat $C_{10}H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 121° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol und Benzol.

Dimethylallylphenylammoniumhydroxyd $C_{11}H_{17}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)_2(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot OH$ *(S. 170).* *B.* Das Jodid entsteht aus Dimethylanilin und Allyljodid (KOMATSU, *C.* **1913** I, 801). — Liefert beim Erhitzen Dimethylanilin (K.). — $C_{11}H_{16}N\cdot I$. Krystalle (aus Aceton + Äther). F: 88—89° (PRESTON, JONES, *Soc.* **101**, 1942), 84—85° (K.). Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Wasser (K.). Leitfähigkeit in absol. Alkohol: P., J.

Äthylallylanilin $C_{11}H_{15}N = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ *(S. 170).* Kp_{742}: 220—223° (KOMATSU, *C.* **1913** I, 799). — $2C_{11}H_{15}N + H_4Fe(CN_6)$. Krystallpulver. Löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{11}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 98—99°. Löslich in Benzol und Alkohol.

Diäthylallylphenylammoniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)_2(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot OH$ *(S. 171).* *B.* Das Jodid entsteht aus Äthylallylanilin und Äthyljodid (KOMATSU, *C.* **1913** I, 801). — Liefert beim Erhitzen Diäthylanilin. — $2C_{13}H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 158—159°.

Propylallylanilin $C_{12}H_{17}N = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch trockne Destillation von Methylpropylallylphenylammoniumhydroxyd (KOMATSU, *C.* **1913** I, 801).

Methylpropylallylphenylammoniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)(CH_2\cdot C_2H_5)(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot OH$ *(S. 171).* *B.* Das Jodid entsteht aus Methylallylanilin und Propyljodid (KOMATSU, *C.* **1913** I, 801). — Liefert beim Erhitzen Propylallylanilin. — $C_{13}H_{20}N\cdot I$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 119—120°. Löslich in Aceton, Chloroform und Alkohol. — $2C_{13}H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. F: 157—158°. Wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Isobutylallylanilin $C_{13}H_{19}N = C_6H_5\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch trockne Destillation von Methylisobutylallylphenylammoniumhydroxyd (KOMATSU, *C.* **1913** I, 801).

Methylisobutylallylphenylammoniumhydroxyd $C_{14}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3)[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2](CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot OH$ *(S. 171)*. Liefert beim Erhitzen Isobutylallylanilin (KOMATSU, *C.* **1913** I, 801). — $C_{14}H_{22}N \cdot I$. Nadeln (aus 50%igem Alkohol oder Essigester). F: 124°[1]. — $2C_{14}H_{22}N \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 156—157°. Unlöslich in Alkohol.

Isoamylallylanilin $C_{14}H_{21}N = C_6H_5 \cdot N(C_5H_{11}) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch trockne Destillation von Methylisoamylallylphenylammoniumhydroxyd (KOMATSU, *C.* **1913** I, 801).

Methylisoamylallylphenylammoniumhydroxyd $C_{15}H_{25}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3)(C_5H_{11})(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot OH$ *(S. 172)*. Liefert beim Erhitzen Isoamylallylanilin (KOMATSU, *C.* **1913** I, 801). — $C_{15}H_{24}N \cdot I$. Prismen (aus Essigester oder verd. Alkohol). F: 126—127°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton. — $2C_{15}H_{24}N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). F: 154—155°. Unlöslich in Alkohol.

Cyclohexylanilin $C_{12}H_{17}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$ *(S. 172)*. Kp_{20}: 157° (FOUQUE, *C. r.* **165**, 1065).

Camphenilylanilin, Camphenilylphenylamin $C_{15}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Camphenilylchlorid und Anilin auf 175—180° (KOMPPA, HINTIKKA, *A.* **384**, 303). — Tafeln (aus Alkohol). F: 115°. Kp_{15}: 160—165°. Sehr leicht löslich in Äther, heißem Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

```
H2C—CH—C(CH3)2
 |  CH2  |
H2C—CH—CH·NH·C6H5
```

Bornylanilin, Bornylphenylamin $C_{16}H_{23}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Bornychlorid mit 4 Mol Anilin (ULLMANN, SCHMID, *B.* **43**, 3204). — Dickflüssige, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Erstarrt beim Abkühlen im Äther-Kohlensäuregemisch glasig. Kp_3: 140°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. Ist mit Wasserdampf sehr schwer flüchtig. — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft schwach gelb. — $C_{16}H_{23}N + HCl$. Krystalle. F: 198°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Wird durch heißes Wasser hydrolysiert.

```
H2C—CH———CH2
 |  C(CH3)2  |
H2C—C(CH3)—CH·NH·C6H5
```

Diphenylamin $C_{12}H_{11}N = (C_6H_5)_2NH$ *(S. 174)*.

Bildung.

Aus N.N-Diphenyl-hydroxylamin beim Aufbewahren oder durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (WIELAND, ROSEEU, *B.* **45**, 495). Beim Kochen von Triphenylhydrazin in trocknem Xylol in einer Kohlensäure-Atm. (WIE., REVERDY, *B.* **48**, 1115). Beim Kochen von Tetraphenylhydrazin mit Toluol in einer Kohlensäure-Atm. (WIE., *A.* **381**, 206; vgl. a. den Artikel Tetraphenylhydrazin, *Hptw. Bd. XV, S. 126*). — Bei Einw. von Nitrosobenzol auf einen größeren Überschuß von Phenylmagnesiumbromid in absol. Äther unter Kühlung (W., Ro., *B.* **45**, 498).

Physikalische Eigenschaften.

F: 53,2—53,3° (PUSCHIN, GREBENSCHTSCHIKOW, Ж. **44**, 119; *C.* **1912** I, 1946; vgl. BASKOW, Ж. **50**, 590; *C.* **1923** III, 1026), 53,6° (BLOCK, *Ph. Ch.* **78**, 397), 54,0° (BRIDGMAN, *Phys. Rev.* [2] **3** [1914], 170; JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 151; TAMMANN, Krystallisieren und Schmelzen [Leipzig 1903], S. 237). Schmelzpunkt unter hohen Drucken: BRI.; TA.; P., GRE. Krystallisationsgeschwindigkeit: GRINAKOWSKI, Ж. **44**, 791; *C.* **1912** II, 667. Kp_{22}: 179° (J.); Kp_{738}: 300,2° (korr.); Kp_{760}: 301,9° (korr.) (BURGSTALLER, *C.* **1912** II, 1526). Dampfdruck zwischen 278° (450 mm) und 288° (600 mm): HEIN, *Ph. Ch.* **86**, 398. D_4^{53}: 1,0573 (TURNER, POLLARD, *Soc.* **105**, 1774); D_4^{61}: 1,0543; D_4^{91}: 1,0377 (BRAMLEY, *Soc.* **109**, 32); D_4^{75}: 1,0412; D_4^{100}: 1,0210; D_4^{128}: 1,0022 (J.); D_4^t zwischen 60° (1,0547) und 105° (1,0217): TURNER, MERRY, *Soc.* **97**, 2074; zwischen 77,0° (1,0420) und 271,5° (0,8788): PRZYLUSKA, *J. Chim. phys.* **7**, 523. Dichte des festen Diphenylamins zwischen 8° und 26° und des flüssigen Diphenylamins zwischen 43° und 64°: BL., *Ph. Ch.* **78**, 406. Volumenänderung beim Schmelzen: 0,096 cm^3/g (BRI.), 0,091 cm^3/g (BL.). Volumenänderung beim Schmelzen unter hohen Drucken: BRI.; TA. Viscosität bei 55°: THOLE, *Soc.* **103**, 320; zwischen 61° (0,0417) und 81° (0,0253 g/cmsec): BRA.; bei 130°: 0,0104 g/cmsec (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1014). Oberflächenspannung zwischen 60° (39,2 dyn/cm) und 105° (34,7 dyn/cm): TU., M.; zwischen 60,5° (38,6 dyn/cm) und 155° (29,7 dyn/cm): J.; zwischen 76,7° (36,7 dyn/cm) und 277° (18,9 dyn/cm): PRZ. Kryoskopische Konstante: 8,4 (1 Mol in 1 kg Lösungsmittel) (TU., Po., *Soc.* **105**, 1775).

[1]) Vgl. jedoch den abweichenden Schmelzpunkt im *Hptw.*

Brechungsindices von Diphenylamin-Krystallen: BOLLAND, *M.* **31**, 409. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* **105**, 593. Absorptionsspektrum von Lösungen s. u. Photoelektrisches Verhalten von festem Diphenylamin: PAULI, *Ann. Phys.* [4] **40**, 688; von in Hexan gelöstem Diphenylamin: VOLMER, *Ann. Phys.* [4] **40**, 793. Dielektr.-Konst. bei 52°: 3,3 (CAUWOOD, TURNER, *Soc.* **107**, 281; vgl. TU., PO., *Soc.* **105**, 1754). Magnetische Suseptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **9**, 83.

Bei 20—25° lösen 100 g Wasser 0,03 g, 100 g Pyridin ca. 300 g Diphenylamin (DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1400). Kryoskopisches Verhalten in 1.1.1.2.2.3.3-Heptachlor-propan: BÖESEKEN, BENEDICTUS, *R.* **37**, 123. Kryoskopisches Verhalten einiger organischer Verbindungen in Diphenylamin: TU., PO., *Soc.* **105**, 1774. Thermische Analyse der binären Systeme mit Aluminiumbromid s. S. 165; mit Cetylalkohol (Eutektikum bei ca. 69 Gew.-% Cetylalkohol und ca. 38°): GIUA, CHERCHI, *G.* **49** II, 278; mit Urethan unter gewöhnlichem Druck (Eutektikum bei 39 Mol-% Diphenylamin und 32,2°): PUSCHIN, GREBENSCHTSCHIKOW, Ж. **45**, 742; *C.* **1913** II, 1139; bei Drucken zwischen 1 und 3000 kg/cm²: PU., GR., Ж. **44**, 251; *C.* **1912** I, 1947; mit 4-Chlor-1-nitro-benzol (Eutektikum bei 57,5 Mol-% Diphenylamin und 27°): TINKLER, *Soc.* **103**, 2176; mit m-Dinitro-benzol: GIUA, *G.* **45** II, 354; mit 4-Nitro-toluol (Eutektikum bei ca. 51 Gew.-% Diphenylamin und 18,5°): G., *G.* **45** I, 566; mit 2.4-Dinitro-toluol: G., *G.* **45** II, 355; mit 2.4.6-Trinitro-toluol: G., *G.* **45** II, 356. Thermische Analyse der binären Systeme mit 2.4.6-Trichlor-phenol (Eutektikum bei ca. 47 Gew.-% Trichlorphenol und 32,7°): G., CH., *G.* **49** II, 282; mit 2-Nitro-phenol (Eutektikum bei ca. 47 Gew.-% Diphenylamin und 20,5°): KREMANN, SCHADINGER, *M.* **40**, 39, 48; (Eutektikum bei 49 Gew.-% Diphenylamin und 21,6°): G., CHERCHI, *G.* **49** II, 268; mit 3-Nitro-phenol (Eutektikum bei 82 Gew.-% Diphenylamin und 44,0°): K., SCH.; mit 4-Nitro-phenol (Eutektikum bei 90 Gew.-% Diphenylamin und 47,0°): K., SCH.; mit p-Nitro-anisol (Eutektikum bei 51,5 Mol-% p-Nitro-anisol und 20,5°): PU., GR., Ж. **45**, 741; *C.* **1913** II, 1139; mit 2.4-Dinitro-phenol (Eutektikum bei 72 Gew.-% Diphenylamin und 41,6°): K., SCH. Thermische Analyse des Systems mit Pikrinsäure s. S. 165. Thermische Analyse des Systems mit α-Naphthol (Eutektikum bei 76 Gew.-% Diphenylamin und 38,5°): K., SCH.; mit β-Naphthol (Eutektikum bei 83,5 Gew.-% Diphenylamin und 43,8°): KR., SCH.; mit Brenzcatechin (Eutektikum bei 93,5 Gew.-% Diphenylamin und 48,5°): K., SCH.; mit Resorcin (Eutektikum bei 94 Gew.-% Diphenylamin und 49,2°): K., SCH.; mit Hydrochinon (Eutektikum bei 99 Gew.-% Diphenylamin und 51,0°): K., SCH.; mit Pyrogallol (Eutektikum bei 99 Gew.-% Diphenylamin und 51,0°): K., SCH. Thermische Analyse des Systems mit Benzophenon s. S. 165; mit Cinnamalacetophenon: G., *G.* **47** I, 85; mit Benzoesäure (Eutektikum bei 8 Mol-% Benzoesäure und 50,6°): BASKOW, Ж. **50**, 590; *C.* **1923** III, 1026; mit Acetyldiphenylamin: BÖESEKEN, *R.* **31**, 360; mit 2.4-Dichlor-anilin: G., CH., *G.* **49** II, 280; mit Azobenzol: G., CH., *G.* **49** II, 276. — Dichte von Gemischen mit 1.3.5-Trinitro-benzol bei 130°: TINKLER, *Soc.* **103**, 2177; eines Gemisches mit Anilin zwischen 25° und 90°: HERZ, *Ph. Ch.* **87**, 66. Dichte und Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat bei 25°: THOLE, *Soc.* **103**, 320; von Gemischen mit 2-Chlor-1-nitro-benzol bei 60°: TI.; mit Phenol bei 50°: TH., MUSSELL, DUNSTAN, *Soc.* **103**, 1117; zwischen 30 und 81°: BRAMLEY, *Soc.* **109**, 32. Beim Vermischen von Diphenylamin mit Benzoesäure bei 145° wird Wärme aufgenommen (BA., Ж. **50**, 603). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, MC CLELAND, *Soc.* **101**, 15, 17; WALJASCHKO, DRUSHININ, Ж. **45**, 2020, 2048; *C.* **1914** I, 1937; in alkoh. Natriumäthylat-Lösung, alkoh. Salzsäure, Heptan, Eisessig und in Schwefelsäure: W., D. Fluorescenzspektrum in Alkohol oder Äther: DICKSON, *C.* **1912** I, 27. Elektrisches Leitvermögen binärer Gemische mit Urethan, p-Nitro-anisol, Benzoesäure, p-Toluidin und α-Naphthylamin: BASKOW, Ж. **50**, 598; *C.* **1923** III, 1026. Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Trichloressigsäure und Trimethyläthylen in Benzol bei 25° und 50°: TIMOFEJEW, KRAWZOW, Ж. **48**, 988, 991; *C.* **1923** III, 831.

Chemisches Verhalten.

Färbt sich oberhalb 150° schnell dunkel (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 151). {Beim Durchleiten von Diphenylamin .... entsteht Carbazol .... (GRAEBE .... *A.* **174**, 180)}; H. MEYER, HOFMANN (*M.* **37**, 705) erhielten unter diesen Bedingungen auch Blausäure. Bei der Oxydation von Diphenylamin mit Natriumdichromat und verd. Schwefelsäure entsteht ein blaues Produkt [Sulfat des Diphenochinon-dianils-(4.4')], das bei der Reduktion mit $NaHSO_3$ oder Zinkstaub in N.N'-Diphenyl-benzidin übergeht; nimmt man die Oxydation in konz. Schwefelsäure vor, so wird das ebenfalls blaue Oxydationsprodukt bei der nachfolgenden Reduktion nur zum Teil zu N.N'-Diphenyl-benzidin reduziert (WIELAND, *B.* **46**, 3300; **52**, 889; MARQUEYROL, MURAOUR, *Bl.* [4] **15**, 191). Über die Oxydation von Diphenylamin mit Kaliumpersulfat vgl. KEHRMANN, MICEWICZ, *B.* **45**, 2649; WIE., *B.* **46**, 3297; MA., MU., *Bl.* [4] **15**, 189. Beim Behandeln mit Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure und folgendem Zusatz von Eis zum Reaktionsgemisch erhält man N.N'-Dinitroso-N.N'-diphenyl-benzidin, N.N'-Bis-[4-nitrosophenyl]-benzidin und ein Produkt, das bei der Oxydation mit Natriumdichromat in Eisessig

+ Schwefelsäure Diphenochinon-(4.4')-dianil liefert; zuweilen entsteht außerdem N.N'-Diphenyl-benzidin (K., M.; vgl. WIE.). Auf der Bildung von Salzen des Diphenochinon-dianils-(4.4') beruht im wesentlichen die Blaufärbung, die bei der Einw. von Oxydationsmitteln auf Diphenylamin in mineralsaurer Lösung auftritt [1]) (K., MI., *B.* **45**, 2644; WIE., *B.* **46**, 3296; **52**, 886; MA., MU., *Bl.* [4] **15**, 194); die auf *S. 175 Anm. 1* des *Hptw.* wiedergegebene abweichende Ansicht von WIELAND (*A.* **381**, 200, 210) ist durch die oben zitierten Arbeiten desselben Autors überholt. Über Blaufärbung bei Einw. von Oxydationsmitteln vgl. auch LUTSCHINSKY, *Ch. Z.* **36**, 1239. Diphenylamin addiert bei —75° 3 Mol HCl (v. KORCZYŃSKI, *B.* **43**, 1823). Gibt beim Erhitzen mit 1 Mol Arsentrichlorid die Verbindung $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{As(Cl)}{NH}>C_6H_4$ (Syst. No. 4720); reagiert analog mit Arsentribromid (BAYER & Co., D. R. P. 281049; *C.* **1915** I, 72; *Frdl.* **12**, 843). Beim Kochen von Diphenylamin mit Triphenylchlormethan in Benzol unter Ausschluß von Feuchtigkeit entsteht 4-Anilino-tetraphenylmethan (WIE., DOLGOW, ALBERT, *B.* **52**, 895). Diphenylamin liefert beim Erwärmen mit Dimethylsulfat hauptsächlich Methyldiphenylamin (ULLMANN, *A.* **327**, 113; WIE., *B.* **52**, 890) und geringere Mengen Methyldiphenylamin-sulfonsäure-(x) (WIE.). Beim Erhitzen mit Epichlorhydrin unter Druck auf 160—170° entsteht 3-Oxy-1-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin(?) (Höchster Farbw., D. R. P. 284291; *C.* **1915** II, 110; *Frdl.* **12**, 152). Verhalten von Diphenylamin beim Erhitzen mit Epichlorhydrin in Eisessig: Höchster Farbw. Beim Erhitzen mit Benzoin und Zinkchlorid erhält man 1.2.3-Triphenyl-indol (RICHARDS, *Soc.* **97**, 978). Zur Überführung von Diphenylamin in Acetyldiphenylamin durch Behandlung mit Acetanhydrid vgl. BÖESEKEN, *R.* **31**, 359). {Diphenylamin liefert mit Phosgen ... Diphenylcarbamidsäurechlorid ... CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **13**, 71}; vgl. dazu BASF, D. R. P. 285134; *C.* **1915** II, 295; *Frdl.* **12**, 127). Liefert beim Behandeln mit Cyanamid und konz. Salzsäure in Alkohol N.N-Diphenylguanidin (ARNDT, ROSENAU, *B.* **50**, 1261). Bei der Einw. von Alkylmagnesiumverbindungen auf Diphenylamin entsteht ein öliges Produkt, das sich beim Behandeln mit Kohlensäure bei 270° in Abwesenheit von Lösungsmitteln zu x-Anilino-benzoesäure (F: 152°) umsetzt (ODDO, *G.* **41** I, 267); bei Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf das Reaktionsprodukt entsteht Diphenylurethan (O.). Diphenylamin liefert beim Erhitzen mit N-Methyl-anthrapyridon (Syst. No. 3227) und Phosphoroxychlorid oder Zinntetrachlorid auf 110° die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3428) (BAYER & Co., D. R. P. 269894; *C.* **1914** I, 721; *Frdl.* **11**, 269).

O: =CH N—CH₃ >C: <> : $NH(C_6H_5)Cl$

Verwendung zur Stabilisierung von rauchlosem Pulver und von Zündsätzen: BERGER, *Bl.* [4] **11**, IX; KAST, Spreng- und Zündstoffe [Braunschweig 1921], S. 183, 448.

Analytisches.

Bei Zusatz von Eisenchlorid zu einer Lösung von Diphenylamin in verd. Salzsäure entsteht eine gelbgrüne, schwach fluorescierende Lösung (WIELAND, WECKER, *B.* **43**, 3268 Anm. 1). Bestimmung von Diphenylamin in rauchlosen Pulvern: VAN DUIN, VAN DER GRINTEN, VAN DER WOUDE, *R.* **38**, 165. Über die Verwendung von Diphenylamin zum Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung von Salpetersäure und salpetriger Säure, auch nebeneinander, vgl. TILLMANS, SUTTHOFF, *Fr.* **50**, 478; SMITH, *Fr.* **56**, 28; T., *Fr.* **56**, 509.

Additionelle Verbindungen und Salze des Diphenylamins.

$3C_{12}H_{11}N + BBr_3$. *B.* Aus den Komponenten in Tetrachlorkohlenstoff (JOHNSON, *J. phys. Chem.* **16**, 17). Voluminöser Niederschlag. Ist bei Zimmertemperatur ziemlich beständig. — $C_{12}H_{11}N + AlBr_3$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: ca. 200° (KABLUKOW, SSACHANOW, Ж. **41**, 1760; *C.* **1910** I, 913). — Verbindung mit Pikrylchlorid (*S. 179*). Orangefarbene Krystalle. F: 62°. Krystallisiert aus den meisten Lösungsmitteln unverändert aus; wird durch Chloroform + Petroläther in die Komponenten zerlegt (HANTZSCH, *B.* **43**, 1678). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{12}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Durch thermische Analyse nachgewiesen (KREMANN, SCHADINGER, *M.* **40**, 53; vgl. GIUA, CHERCHI, *G.* **49** II, 270). Umwandlungspunkt 67°; bildet ein Eutektikum mit Diphenylamin bei 24 Gew.-% Pikrinsäure und 43° (KR., SCH.). — Verbindung mit Benzophenon $C_{12}H_{11}N + C_{13}H_{10}O$. Durch thermische Analyse nachgewiesen (GIUA, CHERCHI, *G.* **49** II, 283). F: 30,9°. Bildet Eutektika mit Diphenylamin bei ca. 37 Gew.-% Benzophenon und 28,7°; mit Benzophenon bei ca. 28 Gew.-% Diphenylamin und 24°. — Verbindung mit x.x-Dibrom-x.x-dijod-benzochinon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 350) $C_{12}H_{11}N + C_6O_2Br_2I_2$ (*S. 179*). Wird durch die meisten Lösungsmittel in die Komponenten zerlegt (TORREY, HUNTER, *Am. Soc.* **34**, 709).

Diphenylaminkalium (*S. 179*). *B.* Durch längeres Schütteln von Tetraphenylhydrazin mit Kaliumpulver in Äther in einer Stickstoff-Atmosphäre (SCHLENK, MARCUS,

[1]) Vgl. indessen die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von MADELUNG, REISS, HERR, *A.* **454**, 7.

B. **47**, 1673). Liefert beim Schütteln mit überschüssigem Tetramethylammoniumchlorid in Äther in einer Stickstoff-Atmosphäre die Verbindung $(CH_3)_4N\cdot N(C_6H_5)_2$ (s. u.) (SCH., HOLTZ, *B.* **50**, 278). — Diphenylamincalcium *(S. 180)*. *B.* Durch Kochen von Diphenylamin mit $^1/_2$ Mol Calciumhydrid (EBLER, D. R. P. 283597; *C.* **1915** I, 1102; *Frdl.* **12**, 123). — Diphenylamin-tetramethylammonium $C_{16}H_{22}N_2 = (C_6H_5)_2N\cdot N(CH_3)_4$. *B.* Durch Schütteln von Diphenylaminkalium mit überschüssigem Tetramethylammoniumchlorid in Äther in einer Stickstoff-Atmosphäre (SCHLENK, HOLTZ, *B.* **50**, 278). Grünlichgelbe Nadeln. Unlöslich in Äther, löslich in Pyridin. Die Lösung in Pyridin leitet den elektrischen Strom. Wird durch Wasser quantitativ in Diphenylamin und Tetramethylammoniumhydroxyd gespalten.

$C_{12}H_{11}N + HCl$ *(S. 180)*. Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 409. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: TURNER, *Soc.* **99**, 892. — Perchlorat $C_{12}H_{11}N + HClO_4$. Krystalle. Färbt sich beim Aufbewahren unter Ausschluß von Feuchtigkeit auch im Licht nur sehr langsam schwach bläulich. Wird durch Wasser vollständig hydrolysiert (K. A. HOFMANN, METZLER, HÖBOLD, *B.* **43**, 1085). — $2C_{12}H_{11}N + 2HBr + TeBr_4$. Orangefarbene Blättchen. Zersetzt sich an der Luft (GUTBIER, FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 190). — $3C_{12}H_{11}N + 2VCl_4$. Indigoblauer Niederschlag, der beim Trocknen grasgrün wird (MERTES, FLECK, *C.* **1916** I, 528).

Methyldiphenylamin $C_{13}H_{13}N = (C_6H_5)_2N\cdot CH_3$ *(S. 180)*. *B.* Durch Erwärmen von Diphenylamin mit Dimethylsulfat, anfangs auf dem Wasserbad, später auf 130° (WIELAND, *B.* **52**, 890). — E: —9,6° (BRAMLEY, *Soc.* **109**, 485). Kp_{31}: 175° (WIE.). D: zwischen 0° (1,0675) und 80° (1,0040 bezw. 1,0044): BR., *Soc.* **109**, 33, 34, 449. Viscosität zwischen 0° (0,1835 g/cmsec) und 80° (0,01735 g/cmsec): BR., *Soc.* **109**, 33, 34, 449; bei 130°: 0,00812 g/cmsec (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1014). Thermische Analyse der binären Systeme mit Phenol (Eutektikum mit 25 Mol-% Phenol, F: —18,1°): BRAMLEY, *Soc.* **109**, 485; mit 2-Chlor-phenol (Eutektikum mit 43,6 Mol-% 2-Chlor-phenol, F: —29,1°): BR., *Soc.* **109**, 486. Dichte und Viscosität von Gemischen mit Phenol zwischen 9,8° und 80°: BR., *Soc.* **109**, 33; mit 2-Chlor-phenol zwischen 0° und 80°: BR., *Soc.* **109**, 449. — Gibt bei der Oxydation mit Natriumdichromat in essigsaurer alkoholischer Lösung in Gegenwart von konz. Schwefelsäure unter Kühlung ein rotes Salz, das bei der Reduktion mit Zinkstaub N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-benzidin liefert (WIELAND, *B.* **52**, 890). — $C_{13}H_{13}N + HI + HgI_2$. *B.* Aus Diphenylamin, überschüssigem Methyljodid und Quecksilberjodid in Aceton (BARNETT, SMILES, *Soc.* **97**, 984). Gelbe Prismen (aus Aceton). F: 145°. Leicht löslich in Aceton. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Jodwasserstoff, beim Behandeln mit Natriumhydrosulfid unter Bildung von Methyldiphenylamin und Quecksilbersulfid. — $2C_{13}H_{13}N + 2HCl + PdCl_2$. Braunschwarze Blättchen (GUTBIER, FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 144).

S. 181, Zeile 5—6 v. o. statt: „salpetriger Säure" lies „Stickoxyd (dargestellt aus Kupfer und Salpetersäure)".

Triphenylamin $C_{18}H_{15}N = (C_6H_5)_3N$ *(S. 181)*. *B.* Durch Erhitzen von Chlorbenzol, Benzol und Natriumamid in Gegenwart von Kupfer im geschlossenen Gefäß auf 200° (MATTER, D. R. P. 301450; *C.* **1918** I, 53; *Frdl.* **13**, 247). — *Darst.* Durch längeres Kochen molekularer Mengen Diphenylamin, Jodbenzol und wasserfreien Kaliumcarbonats in Nitrobenzol unter Zusatz von Kupferpulver bei gleichzeitigem Abdestillieren des entstehenden Wassers (Organic Syntheses Coll. Vol. **1** [New York 1932], S. 529; vgl. PICCARD, KHARASCH, *Am. Soc.* **40**, 1077). — Fast farblose Krystalle (aus Methanol, Essigester oder Benzol). F: 126° (Org. Synth.), 127° (P., K.). Kp_{760}: 365° (BOLDYREW, Ж. **48**, 1869; *C.* **1923** II, 1229). Viscosität bei 130°: 0,0640 g/cmsec (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1014). 100 Tle. 96%igen Alkohols lösen bei ca. 20° 0,74 Tle., bei 74° 5,5 Tle. Triphenylamin; 100 Tle. 98,5%igen Methanols lösen bei ca. 20° 0,73 Tle., bei 65° 3,3 Tle. Triphenylamin (Bo.). Thermische Analyse der binären Gemische mit Triphenylphosphin und Triphenylarsin: PASCAL, *Bl.* [4] **11**, 596, 601. — Gibt bei der Oxydation mit Natriumdichromat in Essigsäure und folgender Reduktion mit Zinkstaub N.N.N'.N'-Tetraphenyl-benzidin (WIELAND, *B.* **46**, 3301). Beim Erhitzen mit Überchlorsäure in Eisessig entsteht eine grüne Lösung (K. A. HOFMANN, METZLER, HÖBOLD, *B.* **43**, 1085). Die Suspension in alkoh. Salzsäure liefert beim Behandeln mit Amylnitrit unter Kühlung und Einleiten von Chlorwasserstoff 4-Nitroso-triphenylamin-hydrochlorid (PI., KH.). — $2C_{18}H_{15}N + HClO_4$. Grüne (?) Krystalle. Zersetzt sich bei 220°. Wird durch Wasser hydrolysiert (Ho., M., Hö.). — $C_{18}H_{15}N + HClO_4$. Krystalle. Verpufft bei 180°. Färbt sich am Licht oder bei längerem Aufbewahren bei Zimmertemperatur grün. Wird durch Wasser oder beim Aufbewahren an feuchter Luft hydrolysiert (Ho., M., Hö.).

S. 182, Zeile 3 v. o. statt „4.4'-Bis-diphenylamino-triphenylamin" lies „4.4'-Bis-diphenylamino-triphenylmethan".

Kupplungsprodukte aus Anilin und acyclischen Polyoxy-Verbindungen.

Methyl-[β-benzoyloxy-äthyl]-anilin, [β-Methylanilino-äthyl]-benzoat, Benzoesäure-[β-methylanilino-äthylester] $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 182)*. *B.* Durch Erwärmen von Methyl-[β-chlor-äthyl]-anilin mit Natriumbenzoat auf 150° (v. Braun, Kirschbaum, *B.* **52**, 1720). — Krystalle. F: 48—49°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. — Liefert ein öliges Hydrochlorid und ein öliges Jodmethylat. — Pikrat. Krystalle. F: 164°.

Methyl-[β-(4-nitro-benzoyloxy)-äthyl]-anilin $C_{16}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-nitro-benzoesaurem Natrium und Methyl-[β-chlor-äthyl]-anilin bei 140—150° (v. Braun, Kirschbaum, *B.* **52**, 2013). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 70°. Schwer löslich in Alkohol. — Hydrochlorid. Schwer löslich in Alkohol und Wasser. — Pikrat. F: 177°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Methyl-[β-(3.5-dinitro-benzoyloxy)-äthyl]-anilin $C_{16}H_{15}O_6N_3 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Analog dem Benzoat (s. o.) (v. Braun, Kirschbaum, *B.* **52**, 2015). — Tiefrote Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 121°.

Dimethyl-[β-oxy-äthyl]-phenyl-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot N(CH_3)_2(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)\cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_{16}ON\cdot I$ *(S. 182)*. *B.* Aus β-Methylanilino-äthylalkohol und Methyljodid bei Zimmertemperatur (Emmert, *B.* **45**, 431). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in wäßr. Lösung an Blei-Elektroden β-Dimethylamino-äthylalkohol und Dimethylanilin.

Dimethyl-[β-(4-nitro-benzoyloxy)-äthyl]-pnenyl-ammoniumhydroxyd $C_{17}H_{20}O_5N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)_2(CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot OH$. — Jodid $O_2N\cdot C_{17}H_{19}O_2N\cdot I$. Orangerote Krystalle. F: 144° (Zers.) (v. Braun, Kirschbaum, *B.* **52**, 2014).

Methyl-äthyl-[β-oxy-äthyl]-phenyl-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot N(CH_3)(C_2H_5)(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)\cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{18}ON\cdot I$. *B.* Aus β-Methylanilino-äthylalkohol und Äthyljodid bei Zimmertemperatur (Emmert, *B.* **45**, 432). Krystallinisch. — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in wäßr. Lösung an Blei-Elektroden β-Methyläthylamino-äthylalkohol.

Bis-[β-oxy-äthyl]-anilin $C_{10}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)_2$ *(S. 183)*. Liefert bei der Kondensation mit 2-Chlor-benzaldehyd und darauffolgenden Oxydation einen Triphenylmethan-Farbstoff (Bayer & Co., D. R. P. 278423; *C.* **1914** II, 1013; *Frdl.* **12**, 209).

Methyl-[γ-oxy-n-hexyl]-anilin $C_{13}H_{21}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Magnesiumverbindung aus Methyl-[β-brom-äthyl]-anilin und Butyraldehyd in Äther (v. Braun, Heider, Müller, *B.* **50**, 1649). — Öl. Ziemlich löslich in Wasser. — $2C_{13}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen. Schwärzt sich bei 212°, schmilzt bei 214° (Zers.). — Pikrat $C_{13}H_{21}ON + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln (aus Äther). F: 145° (Gilman, Heck, *B.* **62**, 1383). Schwer löslich in Alkohol (v. B., H., M.).

Methyl-[δ-oxy-isohexyl]-anilin $C_{13}H_{21}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Aceton auf die Magnesiumverbindung aus Methyl-[γ-brom-propyl]-anilin in Äther (v. Braun, Kirschbaum, *B.* **52**, 1729). — Zähe Flüssigkeit. Kp_{13}: 164—170°. — Hydrochlorid, Jodmethylat, Pikrat und Benzoylverbindung sind ölig. — $2C_{13}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbroter Niederschlag. Färbt sich bei 185° dunkel. F: 193°. Wird in der Wärme von Wasser zersetzt.

Methyl-[δ-oxy-ζ-methyl-n-heptyl]-anilin, Methyl-[δ-oxy-isooctyl]-anilin $C_{15}H_{25}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Isovaleraldehyd auf die Magnesiumverbindung aus Methyl-[γ-brom-propyl]-anilin in Äther (v. Braun, Kirschbaum, *B.* **52**, 1728). — Zähe, fast geruchlose Flüssigkeit. Kp_{12}: 154—156°. — Gibt ein öliges Hydrochlorid. — Chloroplatinat. F: 210° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser. — Pikrat. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Erweicht bei 159°; F: 161°.

[β-Oxy-γ-phenoxy-propyl]-anilin $C_{15}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Glycidphenyläther und Anilin bei 130° (Poulenc Frères, Fourneau, D. R. P. 228205; *C.* **1910** II, 1790; *Frdl.* **10**, 1173; Fou., *C.* **1910** I, 1134). — Nadeln (aus 60%igem Alkohol). F: 57°. Löslich in Alkohol und Aceton, schwerer löslich in Äther. — Gibt mit Goldchlorid in salzsaurer Lösung einen violettroten Niederschlag, der allmählich schmutziggrün wird. Kaliumquecksilberjodid gibt einen öligen, grünen Niederschlag. — Pikrat. Nadeln (aus 60%igem Alkohol). F: 121—122°.

Kupplungsprodukte aus Anilin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-Verbindungen.

Anilinomethansulfonsäure, Methylanilin-ω-sulfonsäure, Verbindung aus Anilin, Formaldehyd und schwefliger Säure $C_7H_9O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot SO_3H$ *(S. 184)*[1]. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Anilin, Formaldehyd und $NaHSO_3$ in wäßr. Lösung (Pope, Willett, *Soc.* **103**, 1259). — $NaC_7H_8O_3NS + H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol).

[1]) Zur Konstitution vgl. Ergw. Bd. I, S. 303 Anm. 2.

Liefert mit diazotiertem p-Nitranilin die Verbindung $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot SO_3Na$. Bei der Behandlung mit Wasserstoffperoxyd und danach mit verd. Alkalilauge erhält man 4.4′.4″-Triamino-triphenylcarbinol (Höchster Farbw., D. R. P. 300467, 301949; *C.* **1917** II, 579; **1918** I, 150; *Frdl.* **13**, 335, 336).

Bis-[anilino-methyl]-sulfon $C_{14}H_{16}O_2N_2S = (C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2)_2SO_2$ [1]. *B.* Aus Bis-oxymethyl-sulfon („Diformaldehydsulfoxylsäure", Ergw. Bd. I, S. 303) und Anilin in Methanol + Äther (BINZ, *B.* **50**, 1283; D. R. P. 303478; *C.* **1918** I, 498; *Frdl.* **13**, 92). — Blättchen. F: 131° (Zers.). Unlöslich in Wasser. — Oxydiert sich an der Luft unter Gelbfärbung. Wird durch Jodlösung unter Schwefelsäureabspaltung oxydiert. Reduziert angesäuerte Indigo-carminlösung in der Hitze.

Dimethylamino-anilino-methan $C_9H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Anilin, Dimethylamin und Formaldehyd (BAYER & Co., D. R. P. 266656; *C.* **1913** II, 1832; *Frdl.* **11**, 786). — F: 51°. — Liefert beim Kochen mit Aceton Methyl-[β-dimethylamino-äthyl]-keton und [β-Acetyl-äthyl]-anilin.

Methylen-dianilin, Dianilinomethan $C_{13}H_{14}N_2 = (C_6H_5\cdot NH)_2CH_2$ *(S. 184).*
S. 185, Zeile 8 v. o. statt „in siedendem Benzol" lies „in Benzol".

[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-anilin, Chloral-anilin $C_8H_8ONCl_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$ *(S. 187).* Gibt mit Anilin in siedendem Alkohol [β.β.β-Trichlor-äthyliden]-dianilin (s. u.) (JORDAN, *Am. Soc.* **32**, 974).

[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-dianilin $C_{14}H_{13}N_2Cl_3 = (C_6H_5\cdot NH)_2CH\cdot CCl_3$ *(S. 187).* *B.* Aus Chloralanilin und Anilin in siedendem Alkohol (JORDAN, *Am. Soc.* **32**, 974). — Nadeln (aus Alkohol + Petroläther). F: 107—108°.

[β.β.β-Trichlor-α-formylamino-äthyl]-anilin, Anilinochloralformamid $C_9H_9ON_2Cl_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CCl_3)\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Beim Erwärmen von [α.β.β.β-Tetrachlor-äthyl]-formamid mit überschüssigem Anilin (FEIST, *B.* **47**, 1181). — Krystalle (aus CS_2). F: 98° bis 99°. Leicht löslich außer in Petroläther und Wasser.

N-[β.β.β-Trichlor-α-anilino-äthyl]-oxamidsäureäthylester, „Anilinochloral-oxamäthan" $C_{12}H_{13}O_3N_2Cl_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CCl_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-[α.β.β.β-Tetrachlor-äthyl]-oxamidsäureäthylester und Anilin in Äther (FEIST, *B.* **47**, 1187). — Krystalle (aus Chloroform). F: 172°. Schwer löslich in Äther und Ligroin.

Isoamyliden-anilin, Isovaleraldehyd-anil $C_{11}H_{15}N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 190).* Kp: 230—240° (MAILHE, *Bl.* [4] **25**, 324). — Liefert bei der Hydrierung über Nickel bei 220—230° Isoamylanilin und Anilin.

[β.β-Dimethyl-propyliden]-anilin, Anil des Trimethylacetaldehyds $C_{11}H_{15}N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Durch Erhitzen von Trimethylbrenztraubensäure mit Anilin (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 371). — Kp_{20}: 101—102°. D_4^0: 0,941. — Zerfällt beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure in Anilin und Trimethylacetaldehyd.

Phenylisocyanid, Phenylcarbylamin, Benzoisonitril $C_7H_5N = C_6H_5\cdot N:C<$ *(S. 191).* *B.* Aus Indol und Nitrosobenzol in Gegenwart von alkoh. Kalilauge (MADELUNG, TENCER, *B.* **48**, 954).

l-Menthon-anil $C_{16}H_{23}N = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\ CH_2\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l-Menthon, Anilin und Anilin-Zinkchlorid bei 160—180° (REDDELIEN, D. R. P. 301121; *C.* **1917** II, 714; *Frdl.* **13**, 1061; R., MEYN, *B.* **53**, 349). — Hellgelbes Öl. Kp_{12}: 158—160°. — Färbt sich an der Luft rotbraun. Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure erfolgt Spaltung in Menthon und Anilin. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe, teilweise gallertartige Lösung.

d-Campher-anil $C_{16}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von Campher mit Anilin in Gegenwart von einigen Tropfen starker Salzsäure (REDDELIEN, D. R. P. 301121; *C.* **1917** II, 714; *Frdl.* **13**, 1061; R., MEYN, *B.* **53**, 352). — Nadeln. F: 13,5°. Kp_{15}: 164,5—166°. Ist sehr beständig. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Hydrochlorid. Kryställchen. Spaltet beim Erhitzen im Kohlendioxyd-Strom Chlorwasserstoff ab. Gibt mit Wasser Campher und Anilinhydrochlorid.

$$\begin{matrix} H_2C - C(CH_3) - C:N\cdot C_6H_5 \\ | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C - CH - CH_2 \end{matrix}$$

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] BAZLEN, *B.* **60**, 1474.

N-Phenyl-β-cyclocitralisoxim, β-Cyclocitraloxim-N-phenyläther $C_{16}H_{21}ON$ = $C_6H_5 \cdot N(:O):CH \cdot C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\cdot CH_2}{C(CH_3)_2\cdot CH_2}\!>\!CH_2$. Zur Konstitution vgl. ANGELI, *R. A. L.* [5] **18** II, 40 Anm. 1. — *B.* Aus Phenylhydroxylamin und β-Cyclocitral (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 70) im Dunkeln (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **19** II, 125). — Nadeln (aus niedrig siedendem Petroläther). F: 109—110°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Liefert mit warmer Kaliumpermanganat-Lösung sowie im Sonnenlicht Nitrosobenzol.

d-Carvon-anil $C_{16}H_{19}N = CH_3 \cdot C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}{CH\text{———}CH_2}\!>\!CH \cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus d-Carvon, Anilin und Anilin-Zinkchlorid bei 160—180° (REDDELIEN, D. R. P. 301121; *C.* **1917** II, 714; *Frdl.* **13**, 1061; R., MEYN, *B.* **53**, 352). — Hellgelbes Öl. Kp_{17}: 180—182°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich bei Zusatz von Salpetersäure tiefblau.

[α-Brom-benzyl]-anilin $C_{13}H_{12}NBr = C_6H_5 \cdot NH \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Anilin auf Benzoesäure-[α-brom-benzylester] (ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* **40**, 1745). — Geht beim Behandeln mit Natronlauge in Benzalanilin über.

α-Anilino-benzylsulfonsäure $C_{13}H_{13}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot SO_3H$.

Anilinsalz, Verbindung aus Anilin, Benzaldehyd und schwefliger Säure $C_{19}H_{20}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot SO_3H + C_6H_5 \cdot NH_2$.

a) Niedrigerschmelzende Form *(S. 194)*. *B.* Aus Benzalanilinsulfit $C_{13}H_{11}N + H_2SO_3$ (S. 170) und Anilin in Alkohol (M. MAYER, *G.* **42** I, 51). — F: 125°. — Geht bei mehrstündigem Erhitzen auf 105—110° wieder in Benzalanilinsulfit über. Verwandelt sich beim Erwärmen mit Alkohol in die höherschmelzende Form.

b) Höherschmelzende Form. *B.* Durch Erwärmen der niedrigerschmelzenden Form mit Alkohol (M. MAYER, *G.* **42** I, 53). — F: 140° (Zers.).

Benzalanilin, Benzaldehyd-anil $C_{13}H_{11}N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ *(S. 195)*. *B.* Aus Benzaldehyd, Anilin und Kaliumpyrosulfat auf dem Wasserbad (ODELL, HINES, *Am. Soc.* **35**, 82). Durch Reduktion des N-Phenyläthers des Benzaldoxims (S. 171) mit Zink und Ammoniumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur (ANGELI, ALESSANDRI, AIAZZI-MANCINI, *R. A. L.* [5] **20** I, 553). Beim Erhitzen von Benzaldehydphenylhydrazon auf 210°, neben anderen Produkten (CHATTAWAY, CUMMING, WILSDON, *Soc.* **99**, 1952). — *Darst.* Man fügt 93 g Anilin zu 106 g Benzaldehyd unter ständigem Rühren und trägt nach 15 Minuten das Reaktionsprodukt in 165 cm³ 95%igen Alkohol ein (Ausbeute 84—87% der Theorie) (Organic Syntheses Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 73). — F: 49,8° (HASSELBLATT, *Ph. Ch.* **83**, 31), 49,5° (PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] **13**, 209), 52° (Org. Synth.). D^{50}: 1,0450 (VANSTONE, *Soc.* **103**, 1837); D_4^{55}: 1,038 (THOLE, *Soc.* **103**, 320). Viscosität bei 55°: 0,03985 g/cm sec (THOLE, *Soc.* **103**, 320). Absorptionsspektrum der Base in Chloroform, Alkohol und Essigsäureanhydrid, des Sulfats in konz. Schwefelsäure und des Hydrojodids in Chloroform und Essigsäureanhydrid: ISMAILSKI, Ж. **50**, 175; *C.* **1923** III, 1356. Absorptionsspektrum in Lösung: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* **97**, 590. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **9**, 83. Krystallisationsgeschwindigkeit der Gemische mit Azobenzol und Benzylanilin: H., *Ph. Ch.* **83**, 31. Thermische Analyse der binären Gemische mit Dibenzyl (Eutektikum bei 30,2° und 28 Gew.-% Dibenzyl), mit Stilben (Eutektikum bei 45° und 8 Gew.-% Stilben), mit Tolan (Eutektikum bei 36° und 28 Gew.-% Tolan), mit Benzylanilin (Eutektikum bei 10° und 63,5 Gew.-% Benzylanilin), mit Azobenzol und Hydrazobenzol: PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] **13**, 209; vgl. a. HASSELBLATT, *Ph. Ch.* **83**, 31; mit Benzoin (Eutektikum bei 47° und 5,3 Mol-% Benzoin) und mit Benzanilid: VANSTONE, *Soc.* **103**, 1829.

Beim Erhitzen im Glasgefäß durch einen rotglühenden Platindraht entstehen Anilin, Benzonitril, Benzol und Diphenyl; Phenanthridin, das PICTET, ANKERSMIT (*B.* **22**, 3340; *A.* **266**, 146) außerdem aus Benzalanilin in einem Eisenrohr bei heller Rotglut erhalten hatten, entsteht hierbei nicht (H. MEYER, HOFMANN, *M.* **37**, 700). {Benzylanilin erhält man bei der elektrolytischen Hydrierung .... (BRAND, *B.* **42**, 3461}; vgl. LAW, *Soc.* **101**, 156). Bei der Hydrierung über Nickel bei 220—230° entsteht neben etwas Toluol und Anilin Benzylanilin (MAILHE, *Bl.* [4] **25**, 321; *A. ch.* [9] **13**, 194). Bei der Einw. von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff in der Kälte entsteht nach STOLLÉ (*J. pr.* [2] **85**, 389) das Hydrochlorid des Benzal-4-chlor-anilins, nach JAMES, JUDD (*Soc.* **105**, 1429) das Dichlorid des Benzalanilins (S. 171). Benzalanilin gibt mit 1 Mol Brom in Schwefelkohlenstoff Benzalanilindibromid (S. 171); beim Bromieren in Äther erhält man neben dem Dibromid hauptsächlich Benzalanilintribromid (S. 171); Bromierung in anderen Lösungsmitteln: FRANZEN, HENGLEIN, *J. pr.* [2] **91**, 251; FR., WEGRZYN, KRITSCHEWSKY, *J. pr.* [2] **95**, 374. Liefert mit Jod in Benzol Benzalanilintetrajodid (S. 171); versetzt man eine Lösung von Benzalanilin in Benzol portionsweise mit einer benzolischen

Jodlösung und entfernt jedesmal den entstehenden Niederschlag, so erhält man Benzalanilindijodid (S. 171) (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1435; vgl. HANTZSCH, *B.* **23**, 2775). Durch Einw. von SO_2 auf trocknes Benzalanilin oder durch Sättigen einer benzolischen Lösung von Benzalanilin mit SO_2 erhält man die Verbindung $2C_{13}H_{11}N + SO_2$ (s. u.), beim Einleiten von SO_2 in eine sehr verdünnte wäßrig-alkoholische Lösung von Benzalanilin entsteht Benzalanilin-sulfit $C_{13}H_{11}N + H_2SO_3$ (s. u.) (M. MAYER, *G.* **42** I, 50). Liefert bei Einw. von Natrium-Pulver in Äther bei Zimmertemperatur N.N'-Dinatrium-α.β-dianilino-α.β-diphenyl-äthan (Syst. No. 1787) (SCHLENK, APPENRODT, MICHAEL, THAL, *B.* **47**, 484; SCH., D. R. P. 292310; *C.* **1916** II, 114; *Frdl.* **13**, 214). Geschwindigkeit der Reaktion von Benzalanilin mit Allylbromid in Alkohol bei 40°: THOMAS, *Soc.* **103**, 598. Beim Einleiten von Keten in auf 180° bis 200° erhitztes Benzalanilin erhält man das Lactam der β-Anilino-β-phenyl-propionsäure

$C_6H_5 \cdot HC \cdot CH_2$
$C_6H_5 \cdot N \cdot CO$

(Syst. No. 3183) (STAUDINGER, *B.* **50**, 1037). Benzalanilin gibt mit Äthylketencarbonsäureäthylester in absol. Äther und Petroläther bei —20° die Verbindung I (Syst. No. 3366), die beim Erhitzen auf ca. 180° in die Verbindung II (Syst. No. 3366) übergeht (ST.). Liefert beim Erhitzen mit 1.3-Diäthyl-cyclobutandion-(2.4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester auf 170—180° die Verbindung II (ST.). Bei der Umsetzung mit Phenylketencarbonsäuremethylester in absol. Äther entsteht das Lactam der β-Anilino-α.β-diphenyl-

I. $C_2H_5 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO$
$C_6H_5 \cdot N$ ——— $CH \cdot C_6H_5$

II. $C_2H_5 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO$
$C_6H_5 \cdot HC$ ——— $N \cdot C_6H_5$

α-carbomethoxy-propionsäure

$C_6H_5 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO$
$C_6H_5 \cdot HC$ ——— $N \cdot C_6H_5$

(Syst. No. 3366) (ST.). Gibt mit Propiophenon bei langem Aufbewahren in alkoh. Lösung β-Anilino-α-methyl-β-phenyl-propiophenon $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (CH. MAYER, *Bl.* [4] **19**, 427). Liefert mit Cyanessigsäureäthylester α-Cyan-zimtsäureäthylester (BERTINI, *G.* **31** I, 266; vgl. M.), mit Benzylcyanid α-Phenyl-cis-zimtsäurenitril (M.). Bei der Einw. von Kaliumcyanat in Eisessig unter Kühlen entsteht die Verbindung

$C_6H_5 \cdot HC$—$N \cdot C_6H_5$
HN—CO

(Syst. No. 3567) (HALE, LANGE, *Am. Soc.* **41**, 384).

S. 196, Zeile 23 v. u. statt „G. **30** *II, 305" lies „G.* **30** *II, 306".*

Zur Konstitution der Salze vgl. FRANZEN, HENGLEIN, *J. pr.* [2] **91**, 245; HANTZSCH, *B.* **48**, 1340. — $C_{13}H_{11}N + HI$. Wird in 3 Modifikationen erhalten: Rote Nadeln (aus Acetanhydrid), die sich bei ca. 157° zersetzen und an der Luft gelb färben; gelbe Blättchen (aus Eisessig) vom Schmelzpunkt 190—195°, die sich bei ca. 135° schwach orange färben; orangefarbene Täfelchen (aus Äther oder Chloroform), die sich beim Aufbewahren an der Luft gelb färben. Die orangefarbene Form geht ebenso wie die gelbe Form bei Gegenwart von Acetanhydrid in die rote Form über. Alle 3 Modifikationen sind hygroskopisch (ISMAILSKI, Ж. **47**, 1635; *C.* **1916** II, 251). — Perchlorat. Krystalle. F: 179° (I.). — $2C_{13}H_{11}N + SO_2$. *B.* Durch Einw. von SO_2 auf trocknes Benzalanilin oder durch Sättigen der Lösung in Benzol mit SO_2 (M. MAYER, *G.* **42** I, 50). Gelbliche Krystalle. F: 115—120° (Zers.). Gibt beim Aufbewahren SO_2 ab unter Rückbildung von Benzalanilin. — Sulfit $C_{13}H_{11}N + H_2SO_3$. *B.* Durch Erhitzen der Verbindung $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot SO_3H + C_6H_5 \cdot NH_2$ (S. 169) auf 105—110° oder durch Einleiten von SO_2 in eine sehr verdünnte wäßrig-alkoholische Lösung von Benzalanilin (M., *G.* **42** I, 51). Nadeln. F: 147°. Liefert mit Anilin in Alkohol die Verbindung $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot SO_3H + C_6H_5 \cdot NH_2$. — $C_{13}H_{11}N + HBr + AuBr_3$. Kupferfarbige Blättchen (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 378). — $C_{13}H_{11}N + HCl + SnCl_2$(?). *B.* Aus N-Phenyl-benzimidchlorid und Zinnchlorür in äther. Salzsäure (SONN, MÜLLER, *B.* **52**, 1929). Citronengelbes Krystallpulver. F: 165° (unkorr.). Unlöslich in Äther und kaltem Wasser, löslich in heißem Alkohol unter Zersetzung. Wird durch heißes Wasser unter Bildung von Benzaldehyd zersetzt. — $2C_{13}H_{11}N + 2HCl + TeCl_4$. Grünlichgelbe Nädelchen, die sich unter der Mutterlauge in Blätter verwandeln (GUTBIER, FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 176). — $2C_{13}H_{11}N + 2HBr + TeBr_4$ Rote Blättchen (G., FL., *Z. anorg. Ch.* **86**, 188). — $2C_{13}H_{11}N + PdCl_2$. Graugelbe Lamellen (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 161). — $2C_{13}H_{11}N + 2HBr + OsBr_4$. Dunkelrotbraune Krystalle (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 324). — $2C_{13}H_{11}N + 2HCl + IrCl_4$. Dunkelrotbraune Krystalle (G., OTTENSTEIN, *Z. anorg. Ch.* **89**, 349). — $2C_{13}H_{11}N + 2HBr + PtBr_4$. Rote Prismen (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 423).

Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{13}H_{11}N + 2C_6H_3O_6N_3$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 112° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 793). — Styphnat des Benzalanilins $C_{13}H_{11}N + C_6H_3O_8N_3$. Hellgelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 193° (AGOSTINELLI, *G.* **43** I, 127). — Verbindung mit Benzoylchlorid $C_{13}H_{11}N + C_7H_5OCl$. *B.* Aus den Kom-

ponenten in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1436). Gelber Niederschlag. F: 133—134°. Bei der Destillation mit verd. Alkali entstehen Benzanilid und Benzaldehyd.

Dichlorid des Benzalanilins $C_{13}H_{11}NCl_2$. *B.* Aus Benzalanilin und Chlor in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1429; vgl. indessen STOLLÉ, *J. pr.* [2] **85**, 389). — Amorpher Niederschlag. F: 158—159° (Zers.). Schwer löslich in CS_2, Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. Beim Erwärmen mit Natriumäthylat entstehen Benzaldehyd und 4-Chloranilin, mit verd. Salzsäure entsteht daneben auch Anilin; mit konz. Salzsäure erhält man neben Benzaldehyd fast nur Anilin.

Dibromid des Benzalanilins $C_{13}H_{11}NBr_2$ *(S. 198)*. *B.* Aus Benzalanilin und Brom in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (FRANZEN, WEGRZYN, KRITSCHEWSKY, *J. pr.* [2] **95**, 382). — Beim Behandeln mit absol. Alkohol in Gegenwart von Pyridin erhält man Benzal-4-brom-anilin, mit siedendem absolutem Alkohol das Hydrobromid des Benzal-4-brom-anilins (FR., HENGLEIN, *J. pr.* [2] **91**, 252; vgl. dazu HANTZSCH, *B.* **48**, 1344). Verhalten gegen Jodwasserstoff: FR., WE., KR., *J. pr.* [2] **95**, 391.

Tribromid des Benzalanilins $C_{13}H_{11}NBr_3$. Zur Konstitution vgl. FRANZEN, WEGRZYN, KRITSCHEWSKY, *J. pr.* [2] **95**, 376. — *B.* Aus Benzalanilin und 1 Mol Brom in Äther, neben dem Dibromid (FR., WE., KR., *J. pr.* [2] **95**, 380). — Gelbes, krystallinisches Pulver. F: 156° bis 157° (Zers.). — Verhalten gegen Jodwasserstoff: FR., WE., KR., *J. pr.* [2] **95**, 391.

Dijodid des Benzalanilins $C_{13}H_{11}NI_2$. *B.* Durch portionsweises Zufügen einer benzolischen Jodlösung zu Benzalanilin in Benzol und jedesmaliges Entfernen des Niederschlages (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1435). Beim Erhitzen von Benzalanilintetrajodid auf 70—80° im Sonnenlicht (J., J.). — Rotes Pulver. F: 158—159°. Schwer löslich in Benzol. — Bei Einw. von Thiosulfat oder beim Erwärmen mit Alkalien erfolgt Abspaltung von Jod.

Tetrajodid des Benzalanilins $C_{13}H_{11}NI_4$. *B.* Aus Benzalanilin und Jod in Benzol (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1435; vgl. HANTZSCH, *B.* **23**, 2775). — Purpurne Nadeln (aus Benzol). F: 110°. — Wird durch Natriumthiosulfat unter Bildung von Benzalanilin zersetzt. Geht im Sonnenlicht bei 70—80° in Benzalanilindijodid über.

N-Phenyl-isobenzaldoxim, Benzaldoxim-N-phenyläther, „Phenyl-N-phenylnitron" $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_5$ [1]). Zur Konstitution vgl. ANGELI, *R. A. L.* [5] **18** II, 40 Anm. 1. — *B.* Aus Phenyldiazomethan (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 131) und Nitrosobenzol in Benzol-Lösung (STAUDINGER, MIESCHER, *Helv.* **2**, 580). Aus Phenylhydroxylamin und Benzaldehyd in Wasser oder Alkohol bei Zimmertemperatur (BAMBERGER, *B.* **27**, 1556). Bei gelindem Erwärmen von Phenylhydroxylamin und Benzaldehyd (PLANCHER, PICCININI, *R. A. L.* [5] **14** II, 38). Das Hydrochlorid entsteht aus Phenylhydroxylamin-hydrochlorid und Benzaldehyd in wenig Alkohol (BECKMANN, *A.* **365**, 203). Bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrobenzol in Gegenwart von Benzaldehyd in einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Eisessig an einer Platinkathode (GATTERMANN, *B.* **29**, 3040; BAYER & Co., D. R. P. 96564; *C.* **1898** II, 80; *Frdl.* **5**, 58). — Prismen (aus Alkohol). F: 113,5° (BAMBERGER, WEITNAUER, *B.* **55**, 3376 Anm. 2), 112° bis 113° (ST., M.), 112° (BE., *A.* **367**, 273). Kryoskopisches Verhalten in Azoxybenzol: BRUNI, *R. A. L.* [5] **11** II, 191. — Liefert bei längerer Belichtung mit Sonnenlicht unter Luftzutritt hauptsächlich Benzanilid, ferner Benzaldehyd, Nitrosobenzol, 2-Oxy-azobenzol und anscheinend auch Azoxybenzol (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **19** II, 129). Gibt beim Erhitzen in festem Zustand oder in Benzol-Lösung unter Druck auf 250° Benzaldehyd, Nitrosobenzol, Benzalanilin, Azobenzol und Benzanilid (STAUDINGER, MIESCHER, *Helv.* **2**, 580). Bei der Oxydation mit Eisenchlorid entsteht Nitrosobenzol (GA.). N-Phenyl-isobenzaldoxim liefert bei der Reduktion in Äther mit Zink und Ammoniumchlorid-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Benzalanilin (ANGELI, ALESSANDRI, AIAZZI-MANCINI, *R. A. L.* [5] **20** I, 553). Bei der Einw. von Jod in Benzol scheidet sich das Hydroperjodid $2C_{13}H_{11}ON + HI + I_2$ (s. u.) aus (BE., *A.* **367**, 273, 285, 291). N-Phenyl-isobenzaldoxim wird durch kurze Einw. von wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure in Benzaldehyd und Phenylhydroxylamin gespalten (BAMBERGER, *B.* **27**, 1556). Beim Erhitzen mit Säuren entstehen Benzaldehyd und p-Aminophenol (BA.; GA., *B.* **29**, 3041). Gibt mit Diphenylketen in Benzol-Äther-Lösung eine Verbindung $C_{27}H_{21}O_2N$ (S. 172) und eine mit dieser isomere (?) Verbindung vom Schmelzpunkt 223° (ST., M.). Liefert mit Äthylmagnesiumjodid N-Phenyl-N-[α-phenyl-propyl]-hydroxylamin $C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot N(OH)\cdot C_6H_5$, mit Phenylmagnesiumbromid N-Phenyl-N-benzhydrylhydroxylamin $(C_6H_5)_2CH\cdot N(OH)\cdot C_6H_5$ und N-Phenyl-benzophenonisoxim (S. 175) (AN., AL., AI.-MAN., *R. A. L.* [5] **20** I, 549). Addiert 1 Mol Phenylisocyanat unter Bildung einer Verbindung vom Schmelzpunkt 170° (AN., CASTELLANA, *R. A. L.* [5] **14** II, 659).

Hydroperjodid des N-Phenyl-isobenzaldoxims $2C_{13}H_{11}ON + HI + I_2$. Zur Konstitution vgl. BECKMANN, *A.* **367**, 285, 291. — *B.* Aus N-Phenyl-isobenzaldoxim und Jod

[1]) Wird im Hauptwerk auf Grund der früher gebräuchlichen Formulierung $C_6H_5\cdot N\underset{O}{<\!\!>}CH\cdot C_6H_5$ als heterocyclische Verbindung (Syst. No. 4194) abgehandelt. Der vorliegende Artikel enthält die gesamte Literatur bis 1. I. 1920.

in Benzol auf dem Wasserbade (BECKMANN, *A.* 367, 274). — Braunrote Krystalle (aus Äthyljodid). F: 101—102°. Unlöslich in Ligroin und Petroläther. — Zersetzt sich beim Lösen in Alkohol oder Äther.

Verbindung $C_{27}H_{21}O_2N$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH:N(C_6H_5)—O\\ \quad\;\; (C_6H_5)_2C———CO\end{array}$ (?). *B.* Aus N-Phenyl-isobenzaldoxim und Diphenylketen in Benzol und absol. Äther, neben einer isomeren (?) Verbindung vom Schmelzpunkt 223° (STAUDINGER, MIESCHER, *Helv.* 2, 581). — Pulver. F: 186—190° (Zers.). Sehr wenig löslich in allen Lösungsmitteln. — Bei raschem Erhitzen auf 215° entstehen „Triphenyl-N-phenyl-nitren" (s. u.) und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 223°.

„Triphenyl-N-phenyl-nitren" $C_{26}H_{21}N$ = $(C_6H_5)_2C: N(C_6H_5) : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei raschem Erhitzen der Verbindung $C_{27}H_{21}O_2N$ (s. o.) auf 215° (STAUDINGER, MIESCHER, *Helv.* 2, 581). — Blaßgelbe Krystalle (aus Methanol). F: 105—106°.

[2-Chlor-benzal]-anilin, 2-Chlor-benzaldehyd-anil $C_{13}H_{10}NCl = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_4Cl$ *(S. 198)*. Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung (BAMBERGER, MÜLLER, *A.* 313, 118) sowie bei der elektrolytischen Reduktion (LAW, *Soc.* 101, 161) [2-Chlorbenzyl]-anilin.

[3-Chlor-benzal]-anilin, 3-Chlor-benzaldehyd-anil $C_{13}H_{10}NCl = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus Anilin und 3-Chlor-benzaldehyd auf dem Wasserbad (LAW, *Soc.* 101, 154, 161). — Farbloses Öl, das beim Aufbewahren gelb wird. — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion [3-Chlor-benzyl]-anilin.

[4-Chlor-benzal]-anilin, 4-Chlor-benzaldehyd-anil $C_{13}H_{10}NCl = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_4Cl$ *(S. 198)*. Krystalle (aus Alkohol). F: 65,5—66° (LAW, *Soc.* 101, 160). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion [4-Chlor-benzyl]-anilin.

[2.6-Dichlor-benzal]-anilin, 2.6-Dichlor-benzaldehyd-anil $C_{13}H_9NCl_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-benzaldehyd und Anilin (REICH, *Bl.* [4] 21, 220). — Gelbliche Nadeln. F: 64—65°.

N-Phenyl-4-brom-isobenzaldoxim $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_5\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus Phenylhydroxylamin und p-Brom-benzaldehyd (ANGELI, VALORI, *R. A. L.* [5] 21 I, 731). — Krystalle. F: 162°.

[2.4.6-Tribrom-benzal]-anilin, 2.4.6-Tribrom-benzaldehyd-anil $C_{13}H_8NBr_3 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_2Br_3$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-benzaldehyd und Anilin (BLANKSMA, *C.* 1912 II, 1964). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 90°.

[3.4.5-Tribrom-benzal]-anilin, 3.4.5-Tribrom-benzaldehyd-anil $C_{13}H_8NBr_3 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_2Br_3$. *B.* Aus 3.4.5-Tribrom-benzaldehyd und Anilin (BLANKSMA, *C.* 1912 II, 1964). — Krystalle. F: 99°. Löslich in Alkohol.

[2.3.4.6-Tetrabrom-benzal]-anilin, 2.3.4.6-Tetrabrom-benzaldehyd-anil $C_{13}H_7NBr_4 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6HBr_4$. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetrabrom-benzaldehyd und Anilin (BLANKSMA, *C.* 1912 II, 1964). — F: 108°.

[2-Jod-benzal]-anilin, 2-Jod-benzaldehyd-anil $C_{13}H_{10}NI = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_4I$. *B.* Aus 2-Jod-benzaldehyd und Anilin auf dem Wasserbad (F. MAYER, *B.* 44, 2304; WEITZENBÖCK, *M.* 34, 207). — Nadeln (aus Methanol). F: 75—76° (M.), 71° (W.). — Gibt mit Kupferpulver im Wasserstoffstrom bei 160—180° Diphenyl-dialdehyd-(2.2')-dianil (M., *B.* 45, 1107).

[2-Nitro-benzal]-anilin, 2-Nitro-benzaldehyd-anil $C_{13}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 198)*. Zeigt beim Abkühlen mit festem Kohlendioxyd Thermotropie. Geht im Licht einer Quecksilberlampe oder im Sonnenlicht in eine tiefer gefärbte, um 2° niedriger schmelzende Form über (SENIER, CLARKE, *Soc.* 105, 1918). Absorptionsspektrum in Lösung: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* 97, 590.

[3-Nitro-benzal]-anilin, 3-Nitro-benzaldehyd-anil $C_{13}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 198)*. Absorptionsspektrum in Lösung: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* 97, 590.

Dibromid des [3-Nitro-benzal]-anilins $C_{13}H_{10}O_2N_2Br_2$. *B.* Aus [3-Nitro-benzal]-anilin und Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° (JAMES, JUDD, *Soc.* 105, 1431). — Gelbes Pulver. F: 185—190° (Zers.). — Wird durch Natriumäthylat zu m-Nitro-benzaldehyd und p-Brom-anilin zersetzt.

[4-Nitro-benzal]-anilin, 4-Nitro-benzaldehyd-anil $C_{13}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 198)*. Absorptionsspektrum in Lösung: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* 97, 590.

S. 198, Zeile 5 v. u. statt „D. R. P. 23874" lies „D. R. P. 23784".

[2.6-Dinitro-benzal]-anilin, 2.6-Dinitro-benzaldehyd-anil $C_{13}H_9O_4N_3 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-benzaldehyd und Anilin (REICH, *B.* 45, 807). Bei der

Oxydation einer Lösung von [2.6-Dinitro-benzyl]-anilin in Aceton mit einer siedenden konzentrierten Kaliumpermanganat-Lösung (R.). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 131°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, schwer in Ligroin.

[α-Phenyl-äthyliden]-anilin, Acetophenon-anil $C_{14}H_{13}N = C_6H_5 \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$ *(S. 199)*. *B.* Aus Acetophenon, Anilin und Anilin-Zinkchlorid bei 160° (REDDELIEN, *B.* **43**, 2478; **46**, 2715). Beim Erhitzen von Dypnon mit Anilin und Anilin-Zinkchlorid auf 180—190° (R., *B.* **46**, 2715). Aus Benzoesäure-phenylimid-chlorid und Methylmagnesiumjodid (BUSCH, FLEISCHMANN, *B.* **43**, 2555). — Krystalle (aus Petroläther). F: 41°; Kp_{37}: 198—200° (R., *B.* **43**, 2478); Kp_{12}: 166—167° (R., *A.* **388**, 185). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (R., *B.* **43**, 2478). — Oxydiert sich an der Luft und wird ölig (R., *B.* **43**, 2478; *A.* **388**, 185). Wird durch kalte verdünnte Mineralsäuren in Acetophenon und Anilin gespalten (R., *B.* **43**, 2478). Gibt bei kurzem Erhitzen mit wenig Anilinhydrochlorid auf 160° Dypnonanil (S. 177), bei längerem Erhitzen auf 200—210° entsteht 1.3.5-Triphenyl-benzol (R., *B.* **46**, 2716). Mit Phenylhydrazin in Alkohol erhält man Acetophenonphenylhydrazon, mit Semicarbazidhydrochlorid und Kaliumacetat in verd. Alkohol Acetophenon-semicarbazon (R., *B.* **46**, 2717). Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin-Zinkchlorid 2-Phenyl-indol (R., *A.* **388**, 197). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (R., *B.* **43**, 2478).

[2-Methyl-benzal]-anilin, o-Toluylaldehyd-anil $C_{14}H_{13}N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus den Komponenten im Wasserbade (LAW, *Soc.* **101**, 158). — Öl. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion [2-Methyl-benzyl]-anilin.

[3-Methyl-benzal]-anilin, m-Toluylaldehyd-anil $C_{14}H_{13}N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 199)*. Bräunliches Öl. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (LAW, *Soc.* **101**, 159). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion [3-Methyl-benzyl]-anilin.

[6-Jod-3-methyl-benzal]-anilin, 6-Jod-3-methyl-benzaldehyd-anil $C_{14}H_{12}NI = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_3I \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. F. MAYER, *B.* **47**, 408. — *B.* Aus 6-Jod-3-methyl-benzaldehyd und Anilin in Methanol bei Wasserbad-Temperatur (F. MAYER, *B.* **45**, 1111). — Krystalle (aus Methanol). F: 73°. — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver im Wasserstoffstrom auf 210° und Kochen des Reaktionsproduktes in Alkohol mit wenig Salzsäure 4.4′-Dimethyl-diphenyl-dialdehyd-(2.2′).

[4-Methyl-benzal]-anilin, p-Toluylaldehyd-anil $C_{14}H_{13}N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus den Komponenten im Wasserbade (LAW, *Soc.* **101**, 159). — Gelbliches Öl. Kp_{760}: 318°. — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion [4-Methyl-benzyl]-anilin.

[α-Äthyl-benzal]-anilin, [α-Phenyl-propyliden]-anilin, Propiophenon-anil $C_{15}H_{15}N = C_6H_5 \cdot N:C(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von Propiophenon und Anilin in Gegenwart von Anilin-Zinkchlorid im Kohlendioxyd-Strom (REDDELIEN, *B.* **47**, 1366). — Blaßgelbe Nadeln (aus Hexan). F: 50°. Kp_{11}: 169°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in Petroläther. — Zerfließt an der Luft zu einem nach Isonitril riechenden Öl. Mit verd. Salzsäure erfolgt hydrolytische Spaltung. Liefert beim Erhitzen mit Anilin-hydrochlorid auf 200° im Kohlendioxyd-Strom [β-Methyl-α.γ-diphenyl-β-pentenyliden]-anilin.

Cinnamal-anilin, Zimtaldehyd-anil $C_{15}H_{13}N = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ *(S. 200)*. *B.* Bei längerer Belichtung von N-Phenyl-isozimtaldoxim (S. 174) am Sonnenlicht unter Luftabschluß (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **19** II, 128). — Hellgelbe Nädelchen (aus Ligroin). F: 106° (A.), 107,5° (PASCAL, *Bl.* [4] **15**, 460), 109° (korr.) (SENIER, GALLAGHER, *Soc.* **113**, 30). — Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **9**, 83. Thermische Analyse der binären Gemische mit trans-trans-α.δ-Diphenyl-α.γ-butadien (ununterbrochene Mischkrystallreihe), Diphenylbutadiin (Eutektikum bei 75° und 19 Gew.-% Cinnamalanilin), Benzalazin (Eutektikum bei 84° und 70 Gew.-% Benzalazin) und N.N′-Dibenzyl-hydrazin: P., *Bl.* [4] **15**, 460. — Zeigt Thermotropie. Geht im Sonnenlicht oder im Licht einer Quecksilberlampe in eine dunkler gefärbte polymorphe Form über (S., G.). Verbindet sich mit Brom in Eisessig bei 0° zu Cinnamalanilin-dibromid (S. 174) (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1433). Liefert mit 1 Mol Jod in Eisessig Cinnamalanilin-dijodid (S. 174) (JA., JU., *Soc.* **105**, 1436).

Hydrobromid. Gelbe Krystalle (aus Acetanhydrid + Chloroform durch Äther gefällt) (ISMAILSKI, Ж. **47**, 1641; *C.* **1916** II, 252). — $C_{15}H_{13}N + HI$. Wird in 2 Modifikationen erhalten: Orangerote Nadeln (aus Acetanhydrid), die sich bei 157—158° zersetzen und allmählich, namentlich in Berührung mit Chloroform, in eine orangegelbe Form übergehen,

die sich bei 144° zersetzt (I.). — Perchlorat. Orangefarbene Nadeln (I.). — Styphnat des Cinnamalanilins $C_{15}H_{13}N + C_6H_3O_8N_3$. Rote Plättchen (aus Alkohol). F: 178°. Schwer löslich in Alkohol (AGOSTINELLI, *G.* **43** I, 127).

Dibromid des Cinnamalanilins $C_{15}H_{13}NBr_2$ *(S. 200)*. *B.* Aus Cinnamalanilin und Brom in Eisessig (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1433). — Orangegelbes Pulver. F: 196—198°. — Liefert mit Natriumäthylat 4-Brom-anilin. Bei der Destillation mit Säuren entsteht Zimtaldehyd.

Dijodid des Cinnamalanilins $C_{15}H_{13}NI_2$. *B.* Aus Cinnamalanilin und Jod in Eisessig (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1436). — Rötliches Krystallpulver. F: 166°. — Bei der Destillation mit verd. Salzsäure entstehen Jod, Zimtaldehyd und Anilin.

N-Phenyl-isozimtaldoxim $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N(:O):CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ [1]. Zur Konstitution vgl. ANGELI, *R. A. L.* [5] **18** II, 40 Anm. 1. — *B.* Aus Phenylhydroxylamin und Zimtaldehyd (PLANCHER, PICCININI, *R. A. L.* [5] **14** II, 41). — Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 150—151° (PL., PI.), 149° (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **19** II, 127). — Liefert bei längerer Belichtung unter Luftabschluß Cinnamalanilin; bei Gegenwart von Luft entsteht daneben Nitrosobenzol (AL., *R. A. L.* [5] **19** II, 128).

Diphenylmethylen-anilin, Benzophenon-anil $C_{19}H_{15}N = C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5)_2$ *(S. 201)*. *B.* Aus Benzophenon und Anilin bei 210° (MOORE, *B.* **43**, 564). Durch Erhitzen von Benzophenon mit Anilin in Gegenwart von wenig Jod auf 160—170° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 37; KNOLL & Co., D. R. P. 250236; *C.* **1912** II, 1084; *Frdl.* **11**, 156). Durch Kochen von Benzophenon mit Anilin in Gegenwart geringer Mengen konz. Halogenwasserstoffsäuren oder von Anilin-hydrochlorid, -hydrobromid oder -hydrojodid (REDDELIEN, *B.* **46**, 2720; **48**, 1469). Beim Erhitzen von Triphenylazidomethan im zugeschmolzenen Rohr auf 225° (SENIOR, *Am. Soc.* **38**, 2721). Aus N-Phenyl-benzophenonisoxim beim Erhitzen mit Eisenpulver oder (neben Benzophenon) beim Erhitzen in Benzol im Rohr auf 250° (STAUDINGER, MIESCHER, *Helv.* **2**, 569). Aus Benzoesäurephenylimidchlorid und Phenylmagnesiumbromid (BUSCH, FLEISCHMANN, *B.* **43**, 2556). Durch Erhitzen von Triphenylmethylbromamin oder Triphenylmethyldichloramin mit Natronkalk auf 100—120° bezw. auf 132° oder bei der Einw. einer heißen Natriummethylat-Lösung auf Triphenylmethylbromamin (STIEGLITZ, VOSBURGH, *B.* **46**, 2154; V., *Am. Soc.* **38**, 2086). Das Hydrochlorid entsteht durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf N-Triphenylmethyl-hydroxylamin (Syst. No. 1935) in siedendem Äther (ST., LEECH, *B.* **46**, 2150; *Am. Soc.* **36**, 289). Durch Erhitzen des Hydrochlorids von N-Triphenylmethyl-hydroxylamin mit Phosphorpentoxyd auf 75° (ST., L., *Am. Soc.* **36**, 291). Durch Erhitzen von N-Triphenylmethyl-N- oder O-benzoylhydroxylamin mit Natronkalk auf 160—165° (ST., L., *Am. Soc.* **36**, 292). — F: 113—114° (B., F.), 113° (ST., L., *Am. Soc.* **36**, 291). Wurde in zwei Formen erhalten: Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 112°, die nach Erhitzen im Rohr auf 130° und Abkühlen der Schmelze mit flüssiger Luft in eine bei 117° schmelzende Form übergehen, deren Schmelze bei allmählichem Abkühlen wieder die bei 112° schmelzende Form liefert (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 38). Absorptionsspektrum in Chloroform: ISMAILSKI, Ж. **50**, 177; *C.* **1923** III, 1356; REDDELIEN, *B.* **47**, 1358. — Liefert mit Natriumpulver in Äther in einer Stickstoff-Atmosphäre die Dinatriumverbindung $C_6H_5 \cdot NNa \cdot CNa(C_6H_5)_2$ (S. 175) (SCHLENK, APPENRODT, MICHAEL, THAL, *B.* **47**, 483; SCH., D. R. P. 292310; *C.* **1916** II, 114; *Frdl.* **13**, 214). Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Hydrazin auf 200° Diphenylmethan (STAUDINGER, KUPFER, *B.* **44**, 2211). Über die Geschwindigkeit der Spaltung durch verdünnte und alkoholische Salzsäure vgl. REDDELIEN, *B.* **47**, 1363. Verbindet sich mit Diphenylketen in Äther-Petroläther-Lösung zu dem Lactam der β-Anilino-α.α.β.β-tetraphenyl-propionsäure $\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C—CO\\ (C_6H_5)_2C—N \cdot C_6H_5\end{array}$ (Syst. No. 3195) (ST., JELAGIN, *B.* **44**, 373). Mit Phenylketencarbonsäuremethylester entsteht 4.6-Dioxo-1.2.2.3.5-pentaphenyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylester (ST., *B.* **50**, 1041). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (R., *B.* **47**, 1356).

Hydrochlorid. Absorptionsspektrum in Chloroform: REDDELIEN, *B.* **47**, 1358. — Hydrobromid. Hellgelbe Krystalle (aus Acetanhydrid) (ISMAILSKI, Ж. **47**, 1641; *C.* **1916** II, 253). F: 264—266° (Zers.) (R., *B.* **47**, 1361). Absorptionsspektrum in Chloroform und Acetanhydrid: I., Ж. **50**, 177; *C.* **1923** III, 1356. Geht bei 200—220° in eine orangebraune Form über, die oberhalb 250° schmilzt. Die gelbe Lösung in Acetanhydrid wird nach Zusatz von Zinkchlorid intensiv gelb, nach Zusatz von Zinntetrabromid allmählich tiefrot (I., Ж. **47**,

[1]) Wird im Hauptwerk auf Grund der früher gebräuchlichen Formulierung $C_6H_5 \cdot N \underset{O}{<>} CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ als heterocyclische Verbindung (Syst. No. 4195) abgehandelt.

Der vorliegende Artikel enthält die gesamte Literatur bis 1. I. 1920.

1641). — Hydrojodid. Orangefarbene Krystalle (aus Acetanhydrid) (I., Ж. **47**, 1643). Verwandelt sich nach kurzer Zeit in gelbe Krystalle und geht bei 200° in eine orangerote Form vom Schmelzpunkt 215—220° über. Die rote Lösung in heißem Acetanhydrid wird nach Zusatz von Eisessig gelb (I., Ж. **47**, 1643). Absorptionsspektrum in Chloroform und Acetanhydrid: I., Ж. **50**, 177. — Perchlorat. Hellgelbe Krystalle (I., Ж. **47**, 1643). — $C_{19}H_{15}N + HNO_3$. Hellgelb. F: 166—167° (Zers.) (R., *B.* **47**, 1363). — Pikrat $C_{19}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Tiefgelbe Krystalle. F: 188—189°. Wird durch kaltes Wasser nicht zersetzt (R., *J. pr.* [2] **91**, 241).

Verbindung $C_{19}H_{15}NNa_2 = C_6H_5 \cdot NNa \cdot CNa(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzophenon-anil durch Einwirkung von Natriumpulver in Äther in einer Stickstoff-Atmosphäre (SCHLENK, APPENRODT, MICHAEL, THAL, *B.* **47**, 483; SCH., D. R. P. 292310; *C.* **1916** II, 114; *Frdl.* **13**, 214). — Dunkelrotes Pulver (aus Äther + Gasolin). — Zersetzt sich sofort an der Luft. Gibt mit Wasser α-Anilino-diphenylmethan. Bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Lösung entsteht das Dinatriumsalz der N-[α-Carboxy-benzhydryl]-carbanilsäure.

N-Phenyl-benzophenonisoxim, Benzophenonoxim-N-phenyläther, „Diphenyl-N-phenyl-nitron" $C_{19}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N(:O):C(C_6H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. ANGELI, *R. A. L.* [5] **18** II, 40 Anm. 1. — *B.* Aus N-Phenyl-N-benzhydryl-hydroxylamin (Syst. No. 1935) durch Einw. von gelbem Quecksilberoxyd, Wasserstoffperoxyd, Äthylmagnesiumjodid, Phenylmagnesiumbromid oder Benzaldehyd in Gegenwart von Luft in siedendem Äther (ANGELI, ALESSANDRI, AIAZZI-MANCINI, *R. A. L.* [5] **20** I, 550). Durch Einw. von Nitrosobenzol auf Diphenyldiazomethan (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 226) in Petroläther-Benzol-Lösung unter Kühlung (STAUDINGER, MIESCHER, *Helv.* **2**, 568). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 214° (Zers.) (AN., AL., AI.-MA.), 216—217° (Zers.) (ST., M.). Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther (AN., AL., AI.-MA.), leicht löslich in Chloroform (ST., M.). — Verpufft beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Abscheidung von Nitrosobenzol (ST., M.). Durch längeres Einleiten von ca. 5%igem Ozon in eine Lösung von N-Phenyl-benzophenonisoxim in Chloroform und Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser erhält man Benzophenon und Nitrobenzol(?) (ST., M.). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Benzophenon und Nitrosobenzol (AN., AL., AI.-MA.). Gibt bei der Reduktion mit Zink und Ammoniumchlorid eine Verbindung vom Schmelzpunkt 83°, mit Aluminiumamalgam Phenylbenzhydrylamin (AN., AL., AI.-MA.). Liefert beim Erhitzen mit Eisenpulver Benzophenonanil (ST., M.). Mit siedender verdünnter Schwefelsäure entstehen Benzophenon und 4-Amino-phenol (ST., M.). N-Phenyl-benzophenonisoxim gibt beim Kochen mit Hydroxylaminsulfat in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat Benzophenonoxim, mit Phenylhydrazin in Alkohol Benzophenonphenylhydrazon (ST. M.). Beim Erhitzen mit Benzol im Rohr auf 250° erhält man Benzophenon und Benzophenonanil (ST., M.). Mit 1 Mol Diphenylketen in Benzol in Kohlendioxyd-Atmosphäre entsteht die Verbindung $C_{33}H_{25}O_2N$ (s. u.) (ST., M.). Mit Phenylisocyanat in Benzol bildet sich die Verbindung $C_{26}H_{20}O_2N_2$ (s. S. 260 bei Phenylisocyanat als Umwandlungsprodukt) (ST., M.).

Verbindung $C_{33}H_{25}O_2N = \begin{array}{l}(C_6H_5)_2C:N(C_6H_5)\cdot O \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad\; | \\ (C_6H_5)_2C \text{———} CO\end{array}$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Diphenylketen auf 1 Mol N-Phenyl-benzophenonisoxim in Benzol in Kohlendioxyd-Atmosphäre (STAUDINGER, MIESCHER, *Helv.* **2**, 571). — Hellgelbes Pulver. F: 181° (Zers.). Schwer löslich in allen Lösungsmitteln. — Beim Erhitzen auf 190° wird „Tetraphenyl-N-phenyl-nitren" (s. u.) gebildet. Beim Erhitzen mit Diphenylketen in Benzol in Kohlendioxyd-Atmosphäre entsteht die Verbindung $C_{47}H_{35}O_3N$ (s. u.).

„Tetraphenyl-N-phenyl-nitren" $C_{32}H_{25}N = (C_6H_5)_2C:N(C_6H_5):C(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_{33}H_{35}O_2N$ (s. o.) auf 190° (STAUDINGER, MIESCHER, *Helv.* **2**, 572). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 137°. Läßt sich in kleinen Mengen unzersetzt destillieren. Leicht löslich in Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer löslich in Petroläther und kaltem Aceton. — Wird durch Aluminiumamalgam in Äther zu Dibenzhydrylanilin reduziert. Nimmt in Chloroform-Lösung 1 Mol Chlor bezw. Brom auf. Beim Erhitzen mit Diphenylketen in Kohlendioxyd-Atmosphäre auf dem Wasserbad entsteht die Verbindung $C_{46}H_{35}ON$ (s. u.). — $C_{32}H_{25}N + HCl$. Nadeln. F: 163°. Wird beim Erwärmen mit Alkalien unter Salzsäure-Abspaltung zu einem bei ca. 225° schmelzenden Produkt hydrolysiert (ST., M.).

Verbindung $C_{46}H_{35}ON$. Zur Konstitution vgl. STAUDINGER, MIESCHER, *Helv.* **2**, 567. — *B.* Aus „Tetraphenyl-N-phenyl-nitren" (s. o.) und Diphenylketen in Kohlendioxyd-Atmosphäre auf dem Wasserbad (ST., M., *Helv.* **2**, 573). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 203,5—204,5°. — Wird beim Erhitzen in die Komponenten gespalten.

Verbindung $C_{47}H_{35}O_3N = (C_6H_5)_2C\!<\!\begin{array}{c}CO\\C(C_6H_5)_2\end{array}\!>\!N(C_6H_5)\!<\!\begin{array}{c}O\\C(C_6H_5)_2\end{array}\!>\!CO(?)$. — *B.* Durch Erhitzen der Verbindung $C_{33}H_{25}O_2N$ (s. o.) mit Diphenylketen in Benzol in Kohlendioxyd-

Atmosphäre (STAUDINGER, MIESCHER, *Helv.* **2**, 571). — Krystallpulver (aus Benzol + Äther). F: 166—168°. Spaltet beim Erhitzen auf ca. 200° Kohlendioxyd ab.

Benzophenonanil-jodmethylat $C_{20}H_{18}NI = C_6H_5\cdot N(CH_3)(I):C(C_6H_5)_2$ *(S. 201).* Die Lösung in Acetanhydrid färbt sich beim Erhitzen oder beim Zufügen von Zinntetrajodid braunrot (ISMAILSKI, Ж. **47**, 1643; *C.* **1916** II, 253).

[α.β-Diphenyl-äthyliden]-anilin, Desoxybenzoin-anil $C_{20}H_{17}N = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäurephenylimidchlorid und überschüssigem Benzylmagnesiumchlorid in Äther (BUSCH, FALCO, *B.* **43**, 2559). — Gelbliche Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 89°. Sehr leicht löslich in Benzol und Äther, leicht löslich in warmem Alkohol, löslich in Petroläther. — Durch längeres Erhitzen auf etwas über 100° oder durch Oxydation einer äther. Lösung mit Luft erhält man Benzilmonoanil. Bei längerem Kochen von Desoxybenzoinanil mit Alkohol entstehen Desoxybenzoin und Anilin.

[Phenyl-o-tolyl-methylen]-anilin, Phenyl-o-tolyl-keton-anil $C_{20}H_{17}N = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 201). B.* Durch Erhitzen von Phenyl-o-tolyl-keton mit Anilin bei Gegenwart von Anilinhydrobromid auf 200° in einer Kohlensäure-Atmosphäre (REDDELIEN, *B.* **48**, 1470). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 104°.

[Phenyl-p-tolyl-methylen]-anilin, Phenyl-p-tolyl-keton-anil $C_{20}H_{17}N = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog der o-Verbindung (s. o.) (REDDELIEN, *B.* **48**, 1470). — Gelbes Öl, das bei —10° glasartig erstarrt. Kp_{13}: 233°; Kp_{16}: 238°. Schwer löslich in Alkohol und Petroläther, leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform. — Wird durch verd. Salzsäure in die Komponenten gespalten.

Fluorenon-anil $C_{19}H_{13}N = C_6H_5\cdot N:C<\begin{smallmatrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Erhitzen von Fluorenon mit Anilin in Gegenwart von Zinkchlorid oder Anilin-Zinkchlorid auf 170° (REDDELIEN, *B.* **43**, 2479), in Gegenwart von etwas Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure im Kohlendioxyd-Strom auf 160—165° (R., *B.* **46**, 2721) oder in Gegenwart von Jod auf 160° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 45). — Gelbe Nadeln (aus Äther oder Alkohol). F: 89° (R., *B.* **43**, 2479), 88° (KN.). Kp_{15}: 250° (R., *B.* **46**, 2722). Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Äther, fast unlöslich in Benzin (R., *B.* **43**, 2479). Absorptionsspektrum in Chloroform: R., *B.* **47**, 1358. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (R., *B.* **47**, 1356). — Wird durch kalte konzentrierte Salzsäure oder durch warme verdünnte Mineralsäure in die Komponenten gespalten. — $C_{19}H_{13}N + HCl$. Orangerot. F: 198° (Zers.) (REDDELIEN, *B.* **47**, 1361). Absorptionsspektrum in Chloroform: R., *B.* **47**, 1358. — $C_{19}H_{13}N + HBr$. Rot. F: 214—216° (Zers.) (R., *B.* **47**, 1362). — $C_{19}H_{13}N + HI$. Tiefrot. F: 218—220°. (Zers.) (R., *B.* **47**, 1362). — $C_{19}H_{13}N + HNO_3$. Orangefarbene Krystalle. F: 136—137° (Zers.) (R., *B.* **47**, 1363). — Pikrat $C_{19}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Granatrote Prismen (aus Benzol). F: 187—188°. Wird durch kaltes Wasser nicht zersetzt (R., *J. pr.* [2] **91**, 241).

N-Phenyl-fluorenonisoxim, Fluorenonoxim-N-phenyläther, „Diphenylen-N-phenyl-nitron“ $C_{19}H_{13}ON = C_6H_5\cdot N(:O):C<\begin{smallmatrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{smallmatrix}$. Zur Konstitution vgl. ANGELI, *R. A. L.* [5] **18** II, 40 Anm. 1. — *B.* Aus Diphenylendiazomethan (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 252) und Nitrosobenzol in Benzol + Petroläther oder Äther (STAUDINGER, MIESCHER, *Helv.* **2**, 578). — Tiefgelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 192—193° (Zers.). — Beim Erhitzen mit Benzol im Rohr auf 250° entstehen Fluorenon, etwas Anilin und harzige Produkte. Mit Diphenylketen in Benzol-Äther-Lösung erhält man die Verbindung $C_{33}H_{23}O_2N$ (s. u.). Mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol bildet sich Fluorenon-phenylhydrazon.

Verbindung $C_{33}H_{23}O_2N = \begin{smallmatrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{smallmatrix}>C:N(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)_2$ (mit Brücke O———CO). *B.* Aus N-Phenyl-fluorenonisoxim und Diphenylketen in Benzol und absol. Äther (STAUDINGER, MIESCHER, *Helv.* **2**, 578). — Blaßgelbes Pulver. F: 157—158° (Zers.). — Löst sich in Eisessig unter Kohlendioxyd-Abspaltung; aus der Lösung werden durch Wasser gelbe, bei 124° schmelzende Nädelchen gefällt. Liefert beim Kochen in Chloroform- und Benzol-Lösung oder bei längerem Aufbewahren in Chloroform in der Kälte unter Kohlendioxyd-Abspaltung „Diphenyl-diphenylen-N-phenyl-nitren“ (s. u.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

„Diphenyl-diphenylen-N-phenyl-nitren“ $C_{32}H_{23}N = C_6H_5\cdot N[:C(C_6H_5)_2]:C<\begin{smallmatrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{33}H_{23}O_2N$ (s. o.) in Benzol oder bei längerem Aufbewahren

in Chloroform in der Kälte (STAUDINGER, MIESCHER, *Helv.* 2, 579). — Wurde nicht rein erhalten. Grünes Pulver. F: 90—100°. Ist lichtempfindlich. — Beim Kochen der Benzol-Lösung entsteht ein farbloses, bei 216—217° schmelzendes Produkt. Läßt sich leicht zu einer farblosen Substanz reduzieren. Reagiert mit Säuren und Halogenen. Addiert Diphenylketen unter Bildung einer farblosen, bei 250° schmelzenden Verbindung.

[Fluorenyl-(9)-methylen]-anilin bezw. 9-Anilinomethylen-fluoren $C_{20}H_{15}N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH<\begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C<\begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}$ *(S. 202)*. Gibt mit Brom in Chloroform ein Additionsprodukt, das sich sofort unter Bildung von Anilinhydrobromid zersetzt (WISLICENUS, RUSS, *B.* 43, 2724).

[α.γ-Diphenyl-crotyliden]-anilin, [α.γ-Diphenyl-β-butenyliden]-anilin, Dypnonanil $C_{22}H_{19}N = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_5$ *(vgl. S. 202)*. *B.* Beim Erhitzen von Acetophenon mit Anilin bei Gegenwart von wenig Anilin-Zinkchlorid auf 180—190° (REDDELIEN, *B.* 46, 2715). Bei kurzem Erhitzen von Acetophenonanil mit Anilinhydrochlorid auf 160° (R.). Beim Erhitzen von Dypnon und Anilin in Gegenwart von Anilin-Zinkchlorid auf 180—190° (R.). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol oder absol. Äther oder Äther + Petroläther). F: 98—99°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Chloroform und Äther, weniger löslich in Alkohol, sehr wenig in Petroläther. — Zerfällt bei längerem Erwärmen mit verd. Salzsäure in Dypnon und Anilin. Liefert beim Erhitzen mit Anilinhydrochlorid auf 200—210° 1.3.5-Triphenyl-benzol. — Färbt sich beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure rötlichgelb und geht mit gelber Farbe in Lösung. — $C_{22}H_{19}N + HCl$. Tiefgelb. F: 125—126° (Zers.) (R., *B.* 47, 1362).

S. 202, Zeile 11 v. o. statt „β-butyliden" lies „crotyliden".

[β-Methyl-α.γ-diphenyl-β-pentenyliden]-anilin $C_{24}H_{23}N = C_6H_5\cdot N:C(C_2H_5)\cdot C(CH_3):C(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Propiophenonanil mit Anilinhydrochlorid im Kohlendioxyd-Strom auf 200° (REDDELIEN, *B.* 47, 1368). — Zähes gelbes Öl. Kp_{13}: 242—244°. — Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure wird Anilin abgespalten.

[Phenyl-naphthyl-(1)-methylen]-anilin, Phenyl-naphthyl-(1)-keton-anil $C_{23}H_{17}N = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)(C_{10}H_7)$. *B.* Aus Benzoesäurephenylimidchlorid und Naphthyl-(1)-magnesiumbromid in siedendem Äther (BUSCH, FALCO, *B.* 43, 2561). Aus Phenylnaphthyl-(1)-keton und Anilin in Gegenwart von Anilinhydrobromid (REDDELIEN, *B.* 46, 2722). — Gelbliche Krystalle. Ist dimorph (B., F.). Aus konz. Chloroform-Alkohol-Lösung krystallisieren Blätter oder Platten vom Schmelzpunkt 101° (B., F.), aus verdünnterer Lösung daneben trikline Prismen oder Würfel vom Schmelzpunkt 93° (B., F.), 93—94° (R., *B.* 46, 2722). Leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol und heißem Alkohol (B., F.). Löst sich in alkoh. Salzsäure mit gelber Farbe, die beim Kochen verschwindet; es erfolgt Spaltung in die Komponenten (B., F.); Geschwindigkeit der Spaltung durch alkoh. Salzsäure: R., *B.* 47, 1364. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe (R., *B.* 47, 1356).

Hydrochlorid. Citronengelbe Plättchen. F: 187—188° (B., F., *B.* 43, 2564). In Lösung erfolgt Hydrolyse. Mit alkoh. Ammoniak erhält man die niedriger schmelzende Form der Base. — Pikrat $C_{23}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 165° (B., F., *B.* 43, 2564).

Kupplungsprodukte aus Anilin und acyclischen sowie isocyclischen Polyoxo-Verbindungen.

N.N'-Diphenyl-glyoxaldiisoxim, Glyoxim-N.N'-diphenyläther $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(:O):CH\cdot CH:N(:O)C_6H_5$[1]. Zur Konstitution vgl. ANGELI, *R. A. L.* [5] 18 II, 40 Anm. 1. — *B.* Aus Nitrosobenzol und Diazomethan in äther. Lösung (v. PECHMANN, *B.* 30, 2461, 2875). Bei der Oxydation von Benzidin mit Natriumperoxyd in siedender alkoholischer Lösung (ROSSI, *G.* 43 II, 672). Aus Phenylhydroxylamin und Glyoxal in verd. Alkohol (v. P., *B.* 30, 2462, 2875). Aus Phenylhydroxylamin durch Einw. von Formaldehyd-Lösung und Aufbewahren des zunächst entstehenden N.N'-Methylen-bis-[N-phenyl-hydroxylamins] mit der Mutterlauge (BAMBERGER, *Vierteljahrsschrift d. Naturforsch.-Ges. Zürich* 41 [1896] II, 178; *B.* 33, 949). Aus N.N'-Methylen-bis-[N-phenyl-hydroxylamin] durch Behandeln mit heißem Wasser (B., *B.* 33, 948), heißem Alkohol (B., LANDAU, *B.* 52, 1102), mit Formaldehyd in Wasser, verd. Alkohol oder wäßr. Aceton (B., *B.* 33, 949) oder durch Eintragen in gekühltes Acetanhydrid (B., DESTRAZ, *B.* 35, 1883). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 182—183° (Zers.) (v. P.; B.; R.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther und Ligroin, sehr wenig in Wasser (v. P.; B.; R.). — Zersetzt sich am Licht (B.).

---

[1]) Wird im Hauptwerk auf Grund der früher gebräuchlichen Formulierung $C_6H_5\cdot N\underset{O}{<\!\!\!-\!\!\!>}CH\cdot HC\underset{O}{<\!\!\!-\!\!\!>}N\cdot C_6H_5$ als heterocyclische Verbindung (Syst. No. 4620) abgehandelt.

Der vorliegende Artikel enthält die gesamte Literatur über N.N'-Diphenyl-glyoxaldiisoxim bis zum 1. I. 1920.

Wird durch Chromsäure, Eisenchlorid und FEHLINGsche Lösung zu Nitrosobenzol oxydiert (B., *B.* **33**, 949). Mineralsäuren und Ätzalkalien spalten N.N'-Diphenyl-glyoxaldiisoxim in Glyoxal und Phenylhydroxylamin bezw. Umwandlungsprodukte des letzteren (v. P.; B.). Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge Anilin und Azoxybenzol (v. P., *B.* **30**, 2878). Liefert bei 5—6 Minuten langem Kochen mit Acetanhydrid + Eisessig Oxanilid (v. P., *B.* **30**, 2463, 2878). Erhitzt man N.N'-Diphenyl-glyoxaldiisoxim mit Acetanhydrid bis zum beginnenden Sieden und läßt dann noch allmählich Acetanhydrid zutropfen, so erhält man N.N'-[α-Oxy-äthyliden]-oxanilid $\begin{matrix} OC—N(C_6H_5) \\ | \\ OC—N(C_6H_5) \end{matrix}\rangle C(OH)\cdot CH_3$ (Syst. No. 3636) (v. P., ANSEL, *B.* **33**, 1299). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhält man N.N'-Vinyliden-oxanilid (Syst. No. 3588) (v. P., *B.* **30**, 2878; v. P., A., *B.* **33**, 1297). Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin Glyoxal-bis-phenylhydrazon und Phenylhydroxylamin (v. P., *B.* **30**, 2877).

Malondialdehyd-dianil bezw. **β-Anilino-acrolein-anil** $C_{15}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 202)*. *B.* Durch Erwärmen von β-Äthoxy-acrolein-diäthylacetal mit Anilin (REITZENSTEIN, BÖNITSCH, *J. pr.* [2] **86**, 51). — $C_{15}H_{14}N_2 + HCl$. F: 215°.

α-Nitro-β-phenylimino-propionaldehyd, Nitromalondialdehyd-monoanil bezw. **α-Nitro-β-anilino-acrolein** $C_9H_8O_3N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(NO_2)\cdot CHO$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(NO_2)\cdot CHO$ *(S. 203)*. Läßt sich in ein Nitrosamin überführen (HALE, HONAN, *Am. Soc.* **41**, 774).

Nitromalondialdehyd-dianil bezw. **α-Nitro-β-anilino-acrolein-anil** $C_{15}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(NO_2)\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N:CH\cdot C(NO_2):CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 203)*. Läßt sich in ein Nitrosamin überführen (HALE, HONAN, *Am. Soc.* **41**, 774). — $2C_{15}H_{13}O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber amorpher Niederschlag.

Nitromalondialdehyd-anil-ureid bezw. **α-Nitro-β-anilino-acrolein-ureid** $C_{10}H_{10}O_3N_4 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(NO_2)\cdot CH:N\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(NO_2)\cdot CH:N\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Nitromalondialdehyd-monoanil und Harnstoff in Alkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (HALE, BRILL, *Am. Soc.* **34**, 88). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 211° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther und Ligroin.

α-Nitro-β-phenylimino-propionaldoxim, Nitromalondialdehyd-anil-oxim bezw. **α-Nitro-β-anilino-acrolein-oxim** $C_9H_9O_3N_3 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(NO_2)\cdot CH:N\cdot OH$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(NO_2)\cdot CH:N\cdot OH$ *(S. 203)*. Läßt sich in ein Nitrosamin überführen (HALE, HONAN, *Am. Soc.* **41**, 774).

1.3-Bis-phenylimino-butan bezw. **β-Anilino-crotonaldehyd-anil** $C_{16}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von Tetrolaldehyd-diäthylacetal mit Anilinhydrochlorid in wäßr. Lösung (VIGUIER, *C. r.* **153**, 1231; *A. ch.* [8] **28**, 497). — $C_{16}H_{16}N_2 + HCl$. Dunkelgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 160°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

1-Phenylimino-2-methyl-butanon-(3) bezw. **1-Anilino-2-methyl-buten-(1)-on-(3)** bezw. **Oxymethylen-butanon-anil** $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot C(CH_3):CH\cdot OH$. *B.* Aus Oxymethylen-butanon und Anilin in warmem Methanol (DIELS, ILBERG, *B.* **49**, 162). — Krystalle (aus Essigester). F: 125—126°. Leicht löslich in Methanol, weniger in Alkohol, Chloroform und Essigester, fast unlöslich in Petroläther und Ligroin.

Cyclopropandion-monoanil bezw. **1-Anilino-cyclopropen-(1)-on-(3)** $C_9H_7ON = C_6H_5\cdot N:C\langle\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CO \end{matrix}$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C\langle\!\!\langle\begin{matrix} CH \\ | \\ CO \end{matrix}$. Über eine Verbindung, der diese Formel zugeschrieben wird, vgl. 3-Brom-cyclopentantrion-(1.2.4)-anil-(2) (S. 183).

Glutacondialdehyd-dianil bezw. **1-Anilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-anil** $C_{17}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 204)*. *B.* Aus [ε-Oxo-β-pentenyliden]-diphenylharnstoff (S. 256) durch Kochen mit Eisessig und 38%iger Salzsäure und Einw. von Anilin auf das Reaktionsprodukt (HERZOG, BUDY, *B.* **44**, 1592). Das Hydrochlorid entsteht in geringer Menge durch Erwärmen von N-Phenyl-benzimidchlorid mit Pyridin und Anilin (REITZENSTEIN, BREUNING, *J. pr.* [2] **83**, 117) oder durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf ein Gemisch von Pyridin und Anilin (R., BR., *J. pr.* [2] **83**, 119). {Das Hydrobromid .... aus Anilin, Pyridin und Bromcyan ....

A. **333**, 340}; vgl. a. R., Br., *J. pr.* [2] **83**, 119). Aus N-Pikryl-pyridiniumchlorid durch Einw. von Anilin (Zincke, *J. pr.* [2] **85**, 219). Aus dem Trischwefligsäureester des 2.4.6-Trioxy-piperidins durch Kochen mit Natronlauge und nachfolgende Einw. von Anilin (Schenkel, *B.* **43**, 2600). — Absorptionsspektrum des Hydrochlorids in Chloroform: R., Stamm, *J. pr.* [2] **81**, 159; in Alkohol: R., Br., *J. pr.* [2] **83**, 130; des Hydrobromids in Alkohol: R., Br. — $C_{17}H_{16}N_2 + HCl + H_2O$. Rote Nadeln (aus verd. Methanol). Wird unter vermindertem Druck bei 50° wasserfrei (Sch.).

1-Methyl-cyclohexandion-(2.4)-monoanil, Methyldihydroresorcin-monoanil $C_{13}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N:C<\substack{CH_2—CO\\CH_2 \cdot CH_2}>CH \cdot CH_3$ oder $OC<\substack{CH_2 \cdot C(:N \cdot C_6H_5)\\CH_2 ——— CH_2}>CH \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexandion-(2.4) und Anilin in siedendem Benzol (Gilling, *Soc.* **103**, 2034). — Gelbliche Nadeln (aus Essigester). F: 162°. Unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Chloroform.

1-Phenyliminomethyl-cyclohexanon-(2) bezw. **1-Anilinomethylen-cyclohexanon-(2)** $C_{13}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot HC<\substack{CH_2 \cdot CH_2\\CO—CH_2}>CH_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:C<\substack{CH_2 \cdot CH_2\\CO—CH_2}>CH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 1-Oxymethylen-cyclohexanon-(2) und Anilin (Borsche, *A.* **377**, 85). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 154°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol [2-Oxy-hexahydrobenzyl]-anilin (B., Schmidt, *B.* **43**, 3400). Wird beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in 1-Oxymethylen-cyclohexanon-(2) und Anilin gespalten (B.). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht 1-[4-Sulfo-phenyliminomethyl]-cyclohexanon-(2) (B.).

1-Methyl-2-phenyliminomethyl-cyclopentanon-(3) bezw. **2-Methyl-1-anilinomethylen-cyclopentanon-(5)** oder **1-Methyl-3-phenyliminomethyl-cyclopentanon-(4)** bezw. **3-Methyl-1-anilinomethylen-cyclopentanon-(5)** $C_{13}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_5H_6O \cdot CH: N \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_5H_5O:CH \cdot NH \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. Ruhemann, Levy, *Soc.* **101**, 2552. — *B.* Aus 2 (oder 3)-Methyl-1-oxymethylen-cyclopentanon-(5) und Anilin in essigsaurer alkoholischer Lösung (R., L., *Soc.* **101**, 2552). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 118—119°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in verd. Kalilauge.

1-Isopropyl-cyclohexandion-(3.5)-monoanil, Isopropyldihydroresorcin-monoanil $C_{15}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot N:C<\substack{CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2]\\CH_2 ——— CO}>CH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1-Isopropyl-cyclohexandion-(3.5) mit Anilin in Benzol (Crossley, Pratt, *Soc.* **107**, 173). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 175°.

1.1.2-Trimethyl-cyclohexandion-(3.5)-monoanil bezw. **3 (oder 5)-Anilino-1.1.2-trimethyl-cyclohexen-(3 oder 4)-on-(5 oder 3), Trimethyldihydroresorcin-monoanil** $C_{15}H_{19}ON = (CH_3)_3C_6H_5O:N \cdot C_6H_5$ bezw. $(CH_3)_3C_6H_4O \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1.1.2-Trimethyl-cyclohexandion-(3.5) mit Anilin in Benzol (Crossley, Renouf, *Soc.* **99**, 1106). — Nadeln (aus Essigester). F: 160°. — Ist gegen alkoholische Kalilauge beständig. Wird durch Salzsäure hydrolysiert.

3-Phenylimino-d-campher, [d-Campher]-chinon-anil-(3) $C_{16}H_{19}ON$, s. nebenstehende Formel (*S. 206*). F: 110—112° (Singh, Mazumder, *Soc.* **115**, 573). $[\alpha]_D^{25,5}$: +606,8° (in Methanol; c = 0,5) (S., M.). — Liefert beim Behandeln mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat Isonitrosocampher (Forster, Spinner, *Soc.* **101**, 1342). Gibt beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid und alkoh. Natronlauge die beiden 3-Phenylimino-d-campher-oxime (F., Sp., *Soc.* **101**, 1345).

```
H2C—C(CH3)—CO
 |   C(CH3)2  |
H2C—CH———C:N·C6H5
```

3-Phenylimino-d-campher-oxim, [d-Campher]-chinon-anil-(3)-oxim-(2) $C_{16}H_{20}ON_2 = C_8H_{14}<\substack{C:N \cdot OH\\C:N \cdot C_6H_5}$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen.

a) ***Höherschmelzende Form, α-Form.*** *B.* Neben großen Mengen der β-Form beim Kochen von 3-Phenylimino-d-campher mit Hydroxylaminhydrochlorid und alkoh. Natronlauge (Forster, Spinner, *Soc.* **101**, 1345). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 174°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol; in kaltem Chloroform und kaltem Benzol weniger löslich als die β-Form, sehr wenig löslich in siedendem Petroläther. Unlöslich in kalter verdünnter Salzsäure. $[\alpha]_D$: +304,4° (in Chloroform; c = 1). — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure dieselben Produkte wie die β-Form (s. u.). — Das **Carbanilsäurederivat** schmilzt bei 113° (Zers.).

Benzoat $C_{23}H_{24}O_2N_2 = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5}{C:N\cdot C_6H_5}$ Bräunliche Krystalle (aus Benzol). F: 141° (FORSTER, SPINNER, *Soc.* 101, 1347). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in heißem Petroläther. $[\alpha]_D$: +314,6° (in Chloroform; c = 1). — Liefert bei der Einw. von alkoh. Salzsäure das Benzoylderivat des α-Isonitrosoepicamphers (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 326).

b) ***Niedrigerschmelzende Form, β-Form.*** *B.* s. o. bei der α-Form. — Schwefelgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 112° (FORSTER, SPINNER, *Soc.* 101, 1345). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, heißem Alkohol und heißem Petroläther. $[\alpha]_D$: +335,4° (in Chloroform; c = 1). — Liefert bei der Einw. von kalter verdünnter Salzsäure β-Isonitrosoepicampher. Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure β-Isonitrosoepicampher, Campherchinon, Anilin und β-Camphernitrilsäure. — Das Carbanilsäurederivat schmilzt bei 143°.

Benzoat $C_{23}H_{24}O_2N_2 = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5}{C:N\cdot C_6H_5}$. Schwefelgelbe Krystalle (aus verd. Methanol). F: 119° (FORSTER, SPINNER, *Soc.* 101, 1346). — Leicht löslich in Chloroform, Methanol und heißem Petroläther. $[\alpha]_D$: +308,4° (in Chloroform; c = 1). — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure das Benzoylderivat des β-Isonitrosoepicamphers (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 327).

Chinon-monoanil $C_{12}H_9ON = C_6H_5\cdot N:C_6H_4:O$ *(S. 206)*. Gibt in Äther mit salzsaurem N.N-Diphenyl-hydrazin in verd. Salzsäure das Hydrochlorid des 4-Oxy-benzochinon-(1.2)-anil-(1)-diphenylhydrazons-(2) (Syst. No. 2079) (WIELAND, WECKER, *B.* 43, 3270).

Chinon-imid-anil $C_{12}H_{10}N_2 = C_6H_5\cdot N:C_6H_4:NH$ *(S. 207)*. *B.* Aus N.N-Dichlor-anilin bei der Einw. von Kupferpulver, Natronlauge, alkoh. Ammoniak, Anilin, Thiosulfat oder Kaliumjodid in neutraler Lösung (GOLDSCHMIDT, *B.* 46, 2731). — Über unbeständige additionelle Verbindungen mit 4-Amino-diphenylamin vgl. PICCARD, *B.* 46, 1851.

Chinon-dianil $C_{18}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot N:C_6H_4:N\cdot C_6H_5$ *(S. 207)*. *B.* Aus p-Chinon und Phenylisocyanat (STAUDINGER, ENDLE, *B.* 50, 1044). Durch Oxydation von N.N'-Diphenyl-p-phenylendiamin durch Chromsäure in Eisessig (PICCARD, *B.* 46, 1853). — Die Lösung in Äther ist gelb, die Lösung in Eisessig gelbrot, die Lösungen in starker Essigsäure und in konz. Schwefelsäure sind violettrot (P.). — Bildet mit N.N'-Diphenyl-p-phenylendiamin eine additionelle Verbindung (s. bei N.N'-Diphenyl-p-phenylendiamin). — Pikrat $C_{18}H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrote Krystalle (P.). Löst sich in Eisessig mit gelbroter, in starker Essigsäure mit roter Farbe.

Chinon-anil-cyanhydrazon bezw. Diphenylamin-diazocyanid-(4) $C_{13}H_{10}N_4 = C_6H_5\cdot N:C_6H_4:N\cdot NH\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CN$ ist nach der zweiten Formel eingeordnet (vgl. *Hptw. Bd. XVI, S. 328)*.

Chinon-anil-hydrazon-N-sulfonsäure bezw. Diphenylamin-diazosulfonsäure-(4) $C_{12}H_{11}O_3N_3S = C_6H_5\cdot N:C_6H_4:N\cdot NH\cdot SO_3H$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_3H$ ist nach der zweiten Formel eingeordnet (vgl. *Hptw. Bd. XVI, S. 339)*.

4-Nitro-1.2-diacetyl-cyclopentadien-(2.5)-monoanil $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO\cdot CH_3):CH}{CH\text{———}CH\cdot NO_2}$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Nitro-1.2-diacetyl-cyclopentadien-(2.5) mit Anilinhydrochlorid in Alkohol (HALE, *Am. Soc.* 34, 1586). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure oder Alkohol). F: 166,5°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester, löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser.

Benzoylacetaldehyd-monoisoxim-N-phenyläther, ω-Formyl-acetophenon-isoxim-N-phenyläther $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot N(:O):C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CHO$ oder $C_6H_5\cdot N(:O):CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. ANGELI, *R. A. L.* [5] 18 II, 40 Anm. 1. — *B.* Aus dem Natriumsalz des Benzoylacetaldehyds und Phenylhydroxylamin in wenig Alkohol (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 19 II, 127). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 158° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Benzol und Xylol. — Gegen Licht beständig. Gibt mit warmer Kaliumpermanganat-Lösung Nitrosobenzol. Wird beim Kochen mit verd. Schwefelsäure zersetzt.

[β-Mercapto-β-anilino-vinyl]-phenyl-keton (?) $C_{15}H_{13}ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot C(SH):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$(?). *B.* Entsteht aus [β.β-Dimercapto-vinyl]-phenyl-keton (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 373) beim Erwärmen mit Anilin auf dem Wasserbad oder bei längerer Einw. von Anilin

bei Zimmertemperatur (KELBER, *B.* 43, 1257). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol-Petroläther). F: 78,5°. Leicht löslich in Benzol und Essigester, schwer in Petroläther; löslich in Alkali. — Bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung entstehen Phenylcarbylamin und Benzoesäure. Gibt mit ω-Brom-acetophenon in Gegenwart von Natriumalkoholat ein Phenacylderivat $C_{23}H_{19}O_2NS$ (s. u.).

Phenacylderivat $C_{23}H_{19}O_2NS = C_{15}H_{12}ONS(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)$. *B.* Aus [β-Mercapto-β-anilino-vinyl]-phenyl-keton(?) und ω-Brom-acetophenon in Gegenwart von Natriumalkoholat (KELBER, *B.* 43, 1258). — Grüne Nadeln. F: 160—161°. Löslich in heißem Benzol, schwer löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Essigester.

1-Phenylimino-indanon-(3), Indandion-(1.3)-monoanil bezw. 1-Anilino-inden-(1)-on-(3) $C_{15}H_{11}ON = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot N:C\text{---}CH_2 \\ C_6H_4 \cdot CO \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot C\text{===}CH \\ C_6H_4 \cdot CO \end{matrix}$ (*S. 209*). *B.* Man löst Indandion-(1.3) in der 3—4-fachen Menge Anilin auf dem Wasserbad und fügt nach dem Erkalten verd. Essigsäure im Überschuß zu (WISLICENUS, PFANNENSTIEL, *B.* 50, 185). — Gelbgrüne Blättchen mit bronzeglänzender Oberfläche (aus Aceton), Nadeln (aus Benzol). F: ca. 208° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton mit braungelber Farbe, schwerer löslich in Benzol, fast unlöslich in Äther und Wasser. — Beim Ansäuern einer Lösung in Alkohol oder Aceton entsteht Bindon-monoanil (S. 184). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Aufschlämmung von Indandion-(1.3)-monoanil in Äther erhält man farblose Nädelchen, die nach der Trennung von der Mutterlauge in Bindon-monoanil übergehen. Liefert beim Erhitzen mit überschüssiger verdünnter Mineralsäure Indandion-(1.3) und wenig Bindon. — Löst sich unverändert in kaltem Eisessig, die Lösung wird beim Erhitzen blau. Gibt mit alkoh. Kali eine orangegelbe Lösung.

1.3-Bis-phenylimino-hydrinden, Indandion-(1.3)-dianil bezw. 1-Anilino-3-phenylimino-inden $C_{21}H_{16}N_2 = C_6H_4{<}\begin{matrix} C(:N \cdot C_6H_5) \\ C(:N \cdot C_6H_5) \end{matrix}{>}CH_2$ bezw. $C_6H_4{<}\begin{matrix} C(:N \cdot C_6H_5) \\ C(NH \cdot C_6H_5) \end{matrix}{>}CH$. *B.* Das essigsaure Salz entsteht beim Erhitzen von 1 g Indandion-(1.3) mit 20 g Anilin und ca. 5 g Eisessig auf dem Wasserbad (WISLICENUS, PFANNENSTIEL, *B.* 50, 185) oder bei längerem Erhitzen von 1 g Bindon mit 6 g Anilin und 1 g Eisessig auf dem Wasserbad (W., PF., *B.* 50, 188); entsteht analog aus Bindon-monoanil (W., SCHNECK, *B.* 50, 192). — Bräunlichrote Krystalle mit 1 H_2O (aus 96%/₀igem Alkohol). F: 180—181°. Verliert bei 100° ohne Farbänderung das Krystallwasser und schmilzt dann bei 176—177°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Beim Erwärmen mit 1,5 Mol verd. Salzsäure auf dem Wasserbad erhält man Bindon-monoanil (S. 184), beim Erwärmen mit überschüssiger Säure Indandion-(1.3) und etwas Bindon. — $C_{21}H_{16}N_2 + HCl$. Rote Krystalle (aus absol. Alkohol + Äther). — $C_{21}H_{16}N_2 + HCl + H_2O$. Rote Nadeln (aus Alkohol + Äther). Sintert bei 253—260°. Sehr wenig löslich. — $C_{21}H_{16}N_2 + H_2SO_4$. Rote Nadeln (aus absol. Alkohol). Wird durch Wasser oder verd. Alkohol langsam hydrolysiert. — $2C_{21}H_{16}N_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Rote Krystalle (aus Alkohol + Äther). Schwer löslich in heißem Alkohol. — Diacetat $C_{21}H_{16}N_2 + 2C_2H_4O_2$. Rote Krystalle. Leicht löslich in absol. Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther und Benzol. Wird durch wasserhaltige Lösungsmittel rasch zersetzt.

2.4.5.6.7-Pentachlor-1-phenylimino-indanon-(3) bezw. 2.4.5.6.7-Pentachlor-1-anilino-inden-(1)-on-(3) $C_{15}H_6ONCl_5 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot N:C\text{---}CHCl \\ C_6Cl_4 \cdot CO \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot C\text{===}CCl \\ C_6Cl_4 \cdot CO \end{matrix}$ (*S. 209*). *B.* Entsteht beim Erwärmen der nebenstehenden Verbindung (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 378) mit Anilin (ZINCKE, *A.* 296, 156; Z., MEYER, *A.* 367, 11; Z., PFAFFENDORF, *A.* 394, 20).

ClC<CCl—CCl·CO>
|| CO | >CCl
ClC<CCl—CCl·CCl

[β-Mercapto-β-anilino-vinyl]-p-tolyl-keton(?) $C_{16}H_{15}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(SH):CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$(?). *B.* Man erwärmt [β.β-Dimercapto-vinyl]-p-tolyl-keton mit Anilin auf ca. 60° (KELBER, SCHWARZ, *B.* 44, 1696). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigester-Petroläther). F: 80,5—81,5°.

1-Oxo-2-phenyliminomethyl-hydrinden bezw. 1-Oxo-2-anilinomethylen-hydrinden $C_{16}H_{13}ON = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot N:CH \cdot HC\text{---}CH_2 \\ OC\text{---}C_6H_4 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:C\text{---}CH_2 \\ OC\text{---}C_6H_4 \end{matrix}$. *B.* Aus 2-Oxymethylen-hydrindon-(1) und Anilin in essigsaurer, wäßrig-alkoholischer Lösung in der Kälte (RUHEMANN, LEVY, *Soc.* 101, 2547). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 217—218°. Unlöslich in Wasser und verd. Alkali. — Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Diphenochinon-(4.4')-dianil $C_{24}H_{18}N_2$ = $C_6H_5\cdot N:C<{CH:CH \atop CH:CH}>C:C<{CH:CH \atop CH:CH}>C:N\cdot C_6H_5$. *B.* Das Sulfat entsteht bei der Oxydation von Diphenylamin mit Natriumdichromat in Eisessig + Schwefelsäure (WIELAND, *B.* **46**, 3297, 3300; **52**, 889; MARQUEYROL, MURAOUR, *Bl.* [4] **15**, 188). Über die Bildung bei der Oxydation von Diphenylamin mit Kaliumpersulfat vgl. KEHRMANN, MICEWICZ, *B.* **45**, 2649; W., *B.* **46**, 3297; MA., MU., *Bl.* [4] **15**, 189. Bei der Oxydation von N.N'-Diphenylbenzidin mit Natriumdichromat in Eisessig + konz. Schwefelsäure (K., MI., *B.* **45**, 2651). — Die wäßr. Lösungen der Salze sind blau; sie entfärben sich in kurzer Zeit unter Abscheidung schwarzer Flocken (K., MI.). — $2C_{24}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 5H_2O$. Dunkelgrüne Krystalle (K., MI.).

Benzil-monoanil $C_{20}H_{15}ON = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 210)*. *B.* Durch Erhitzen von Benzil und Anilin in Gegenwart von Zinkchlorid-Anilin auf 160—180° (REDDELIEN, *A.* **388**, 184) oder in Gegenwart von Jod auf 130° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 40). Bei 2—3-stdg. Erwärmen von Desoxybenzoin-anil auf etwas über 100° (BUSCH, FALCO, *B.* **43**, 2561). Beim Durchleiten von Luft durch eine äther. Lösung von Desoxybenzoin-anil (B., F.). — Existiert in zwei Modifikationen: Gelbe Würfel (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 96°, die bei längerem Aufbewahren in die bei 105° schmelzende Form übergehen (KN.).

Benzil-dianil $C_{26}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_6H_5$ *(S. 210)*. *B.* Beim Erhitzen von Benzil und Anilin in Gegenwart von Jod auf 140° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 41). Beim Erhitzen von Benzil und Anilin in Gegenwart eines Tropfens Salzsäure im Kohlendioxyd-Strom auf 160—170° (REDDELIEN, *B.* **46**, 2723). Neben viel Benzil-monoanil beim Erhitzen von Benzil und Anilin in Gegenwart von Zinkchlorid-Anilin auf 160—180° (R., *A.* **388**, 184). — F: 142° (R.). Ist in Alkohol schwerer löslich als das Monoanil (R.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure nach KNOEVENAGEL mit gelber, nach REDDELIEN (*B.* **47**, 1356) mit roter Farbe. — $C_{26}H_{20}N_2 + HCl$. Orangefarben. F: 146—147°. Verliert beim Aufbewahren im Exsiccator allmählich Chlorwasserstoff (R., *B.* **47**, 1362).

Diphenyl-dialdehyd-(2.2')-dianil $C_{26}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von [2-Jod-benzal]-anilin mit Kupferpulver im Wasserstoff-Strom auf 160—180° (F. MAYER, *B.* **45**, 1107). — Schwach gelbbräunliche Tafeln (aus Methanol). F: 100—101° (WEITZENBÖCK, *M.* **34**, 207), 98—99° (M.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Benzol, schwer in kaltem, leicht in heißem Ligroin (M.). — Bei der Einw. von Salzsäure auf die Lösung in wenig heißem Alkohol entsteht Diphenyl-dialdehyd-(2.2') (M.).

ms-Phenyliminomethyl-desoxybenzoin bezw. ms-Anilinomethylen-desoxybenzoin $C_{21}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):CH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von ms-Formyl-desoxybenzoin und Anilin (WISLICENUS, RUTHING, *A.* **379**, 255). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 92—93°. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol keine Reaktion. — $Cu(C_{21}H_{16}ON)_2$. Hellbraune mikroskopische Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 213—214°.

Anthrachinon-monoanil $C_{20}H_{13}ON = C_6H_4<{C(:N\cdot C_6H_5) \atop CO}>C_6H_4$ *(S. 211)*. *B.* Aus 10.10-Dibrom-anthron-(9) und Anilin in Benzol (K. H. MEYER, SANDER, *A.* **396**, 148). Durch Oxydation von 10-Anilino-anthron-(9) (Syst. No. 1873) mit Kaliumferricyanid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (M., S., *A.* **396**, 147). Beim Aufbewahren von Lösungen von 10-Anilino-anthranol-(9) an der Luft (M., S., *A.* **396**, 147). — Rote Nadeln (aus Ligroin). F: 124°. Leicht löslich mit tiefroter Farbe in den meisten Lösungsmitteln. — Wird durch alkoh. Salzsäure in Anthrachinon und Anilin gespalten. Liefert bei der Einw. von $Na_2S_2O_4$-Lösung 10-Anilino-anthranol-(9).

Anthrachinon-dianil $C_{26}H_{18}N_2 = C_6H_4<{C(:N\cdot C_6H_5) \atop C(:N\cdot C_6H_5)}>C_6H_4$ *(S. 211)*. *B.* Aus 9.9.10.10-Tetrachlor-9.10-dihydro-anthracen und Anilin in siedendem absolutem Alkohol (K. H. MEYER, ZAHN, *A.* **396**, 179). — Goldgelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 201° bis 202°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig. Die Lösung in Eisessig ist rot. — Wird durch verd. Essigsäure oder alkoh. Mineralsäure leicht in Anthrachinon und Anilin gespalten. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe, die bald in Gelb umschlägt.

4-Nitro-1.2-dibenzoyl-cyclopentadien-(2.5)-monoanil $C_{25}H_{18}O_3N_2$ = $C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C:CH \atop C_6H_5\cdot CO\cdot C:CH$ $>CH\cdot NO_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-1.2-dibenzoyl-cyclopentadien-(2.5) mit Anilin in Benzol auf dem Wasserbad (HALE, THORP, *Am. Soc.* **35**, 72).

— Gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 264—265°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Benzol, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Essigester.

3-Brom-cyclopentantrion-(1.2.4)-anil-(2) bezw. 2-Brom-1-anilino-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) $C_{11}H_8O_2NBr = C_6H_5\cdot N:C{<}\begin{array}{l}CO—CH_2\\ CHBr\cdot CO\end{array}$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C{\leqslant}\begin{array}{l}CO—CH_2\\ CBr\cdot CO\end{array}$. Zur Konstitution vgl. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 322 Anm. — *B.* Bei Einw. von Anilin auf eine äther. Lösung von 1.2-Dibrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (JACKSON, FLINT, *Am.* **43**, 154). Aus 3.3.5-Tribrom-cyclopentantrion-(1.2.4)-anil-(1) durch Reduktion mit Schwefeldioxyd in verd. Alkohol (J., F.). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 121° (Zers.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol, fast unlöslich in kaltem Ligroin. — Wird bei wochenlanger Einw. von konz. Salpetersäure unter Bildung von Oxalsäure oxydiert. Wird durch heiße Kaliumpermanganat-Lösung zu Kohlendioxyd oxydiert. Liefert mit Brom in Chloroform ein bei 153° schmelzendes Produkt. Bei längerer Einw. von kalter gesättigter Sodalösung entsteht eine Verbindung $[C_9H_7ON]_x$ (s. u.). — Löst sich in konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Verbindung $[C_9H_7ON]_x$, Cyclopropandion-monoanil(?). Zur Konstitution vgl. JACKSON, FLINT, *Am.* **43**, 138. — *B.* Aus 3-Brom-cyclopentantrion-(1.2.4)-anil-(2) bei längerer Einw. von kalter gesättigter Sodalösung (J., F., *Am.* **43**, 156). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 221° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Methanol, Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig und Essigester, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Wird durch konzentrierte wäßrige Alkalilösungen beim Erwärmen langsam zersetzt. Liefert mit Phenylhydrazin ein amorphes braunes, bei 110° (Zers.) schmelzendes Produkt. — Die Lösungen in konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure sind purpurfarben.

3.3.5-Tribrom-cyclopentantrion-(1.2.4)-anil-(1) bezw. 2.4.4-Tribrom-1-anilino-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) $C_{11}H_{16}O_2NBr_3 = C_6H_5\cdot N:C{<}\begin{array}{l}CHBr\cdot CO\\ CO—CBr_2\end{array}$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C{\leqslant}\begin{array}{l}CBr\cdot CO\\ CO\cdot CBr_2\end{array}$. *B.* Aus 1.2.4.4-Tetrabrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) und Anilin in Äther (JACKSON, FLINT, *Am.* **43**, 148). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 178°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther und Chloroform, löslich in Eisessig und Benzol, unlöslich in kaltem Ligroin. — Liefert bei der Reduktion mit Schwefeldioxyd in verd. Alkohol 3-Brom-cyclopentantrion-(1.2.4)-anil-(2). Gibt mit Brom in Eisessig zwei bei 138° bezw. 145° schmelzende Produkte. Liefert bei längerer Einw. von Anilin eine bromfreie, nicht unterhalb 300° schmelzende Verbindung. Gibt mit Phenylhydrazin in Chloroform und Alkohol auf dem Wasserbad ein Produkt, das sich bei 135—140° zersetzt. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

3.3.5-Tribrom-cyclopentantrion-(1.2.4)-anil-(2) bezw. 2.5.5-Tribrom-cyclopenten-(1)-ol-(1)-dion-(3.4)-anil-(4), Xanthogallolsäureanil $C_{11}H_6O_2NBr_3 = C_6H_5\cdot N:C{<}\begin{array}{l}CBr_2\cdot CO\\ CO—CHBr\end{array}$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C{<}\begin{array}{l}CBr_2\cdot C\cdot OH\\ CO—CBr\end{array}$. Zur Konstitution vgl. MOORE, THOMAS, *Am. Soc.* **39**, 984 [1]). — *B.* Aus dem Anilinsalz der Xanthogallolsäure durch Erwärmen mit verd. Alkohol oder Essigsäure (MOORE, THOMAS, *Am. Soc.* **39**, 1004; vgl. THEURER, *A.* **245**, 346). — Krystalle mit $1,5H_2O$ (aus verd. Alkohol). F: 148—149° (Zers.) (M., THO.) Sehr wenig löslich in Benzol. — Gibt mit Anilin in Alkohol Oxanilid, mit p-Toluidin Oxalsäure-anilid-p-toluidid (M., THO.).

3.3.5-Tribrom-cyclopentantrion-(1.2.4)-anil-(4) bezw. 2.5.5-Tribrom-1-anilino-cyclopenten-(1)-dion-(3.4) $C_{11}H_6O_2NBr_3 = C_6H_5\cdot N:C{<}\begin{array}{l}CHBr\cdot CO\\ CBr_2—CO\end{array}$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C{\leqslant}\begin{array}{l}CBr\cdot CO\\ CBr_2\cdot CO\end{array}$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. (Bd. VI, S. 1079)* als „Anilinderivat des Xanthogallols" aufgeführten Verbindung $C_{42}H_{29}O_6N_4Br_{11}$ von THEURER (*A.* **245**, 336) zu (MOORE, THOMAS, *Am. Soc.* **39**, 978). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei ca. 190° dunkel, schmilzt bei ca. 195° (M., THO., *Am. Soc.* **39**, 990). Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in Benzol (M., THO.). — Liefert mit o-Phenylendiamin in Eisessig die Verbindung $C_6H_5\cdot N:C{<}\begin{array}{l}CHBr\cdot C:N\\ CBr_2—C:N\end{array}{>}C_6H_4$ (M., THO.).

---

[1]) Vgl. a. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 468 Anm.

1.7-Bis-phenylimino-hepten-(2)-on-(4) $C_{19}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus β-[Furyl-(2)]-acrolein und Anilin in kaltem Alkohol in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure (KÖNIG, *J. pr.* [2] **88**, 213). — $C_{19}H_{18}ON_2 + HBr + H_2O$. Dunkelblaugrünes Krystallpulver. F: ca. 102°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol mit intensiv blauer, etwas grünstichiger Farbe, die bald verblaßt. Absorptionsspektrum alkoh. Lösungen: K. — $C_{19}H_{18}ON_2 + HClO_4 + H_2O$. Blaue Nadeln. F: 90°.

1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclohexandion-(3.5)-monoanil, Dimethyl-C-acetyl-dihydroresorcin-monoanil $C_{16}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot N:C<\begin{matrix}CH_2 — C(CH_3)_2\\CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\end{matrix}>CH_2$ oder $C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot HC<\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\CO\cdot CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen (*S. 212*). *B.* Zur Bildung vgl. CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **101**, 1530. — Farblose Nadeln. F: 131°. — Löslich in kalter 10%iger Kalilauge, wird beim Erwärmen der Lösung hydrolysiert. Wird durch 5%ige Schwefelsäure in Alkohol schnell hydrolysiert.

1.1.2-Trimethyl-4-acetyl-cyclohexandion-(3.5)-monoanil, Trimethyl-C-acetyl-dihydroresorcin-monoanil $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot N:C_6H_4O(CH_3)_3\cdot CO\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_4O_2(CH_3)_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Trimethyl-C-acetyl-dihydroresorcin und Anilin in Alkohol (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **101**, 1536). — Krystalle (aus Petroläther). F: 91—92°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, heißem Alkohol und heißem Benzol.

2-Phenyliminomethyl-indandion-(1.3) bezw. 1.3-Dioxo-2-anilinomethylen-hydrinden $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Naphthochinon und Azidobenzol auf dem Wasserbad (WOLFF, *A.* **399**, 281). — Gelbe Krystalle (aus Aceton oder Chloroform). F: 191°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Wird durch siedende wäßrige Natronlauge zu Indandion-(1.3)-aldehyd-(2) und Anilin verseift. Gibt mit alkoh. Natronlauge ein in roten Nadeln krystallisierendes Natriumsalz, das durch Wasser zersetzt wird. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

2-Oxy-1.3-dioxo-2-anilino-perinaphthindan $C_{19}H_{13}O_3N = C_{10}H_6<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C(OH)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Hydrat oder Alkoholat des Perinaphthindantrions (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 478) und Anilin in Alkohol (ERRERA, SORGÈS, *G.* **43** II, 625). — Krystalle. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln in der Wärme. — Zersetzt sich gegen 130° unter Schwärzung, bei langem Erhitzen auch bei erheblich tieferen Temperaturen. Färbt sich am Licht langsam braun. Liefert beim Kochen mit Xylol Perinaphthindantrion-(1.2.3)-anil-(2) und Phenyl-bis-[1.3-dioxo-perinaphthindanyl-(2)]-amin (Syst. No. 1874).

1.3-Dioxo-2-phenylimino-perinaphthindan, Perinaphthindantrion-(1.2.3)-anil-(2) $C_{19}H_{11}O_2N = C_{10}H_6<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C:N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-1.3-dioxo-2-anilino-perinaphthindan mit Xylol (ERRERA, SORGÈS, *G.* **43** II, 626). — Blauschwarze Nadeln (aus Xylol oder Benzol). Sintert bei 250°, ist bei 259° vollständig geschmolzen. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in heißem Benzol, Xylol und Essigsäure mit blauer Farbe.

[Anhydro-bis-(α.γ-diketo-hydrinden)]-monoanil, Bindon-monoanil $C_{24}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot N:C<\begin{matrix}C_6H_4\\CH_2\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot C\leqslant\begin{matrix}C_6H_4\\CH\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Aus Bindon und Anilin in warmem Eisessig (WISLICENUS, SCHNECK, *B.* **50**, 193). Beim Ansäuern einer Lösung von Indandion-(1.3)-monoanil in Alkohol oder Aceton (W., PFANNENSTIEL, *B.* **50**, 185, 188). Beim Erwärmen von 2 Mol Indandion-(1.3)-dianil mit 3 Mol Salzsäure in sehr verd. Lösung auf dem Wasserbad (W., PF., *B.* **50**, 188). — Dunkelblaue Nadeln mit $1H_2O$ (aus wäßr. Aceton). F: 224—225° (W., SCH.). Verliert das Krystallwasser bei 110°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig mit tiefblauer Farbe, leicht in Benzol, etwas schwerer in Äther mit violettroter Farbe. Die violette Benzol-Lösung wird auf Zusatz von wenig Alkohol blau. — Die Farbe der alkoh. Lösung schlägt durch einige Tropfen Kalilauge in Blutrot um und wird durch vorsichtiges Ansäuern der Lösung wieder blau. Wird bei längerem Erwärmen mit alkoh. Alkali verseift (W., SCH.). Wird in Aceton-Lösung durch Ammoniak und Zinkstaub zu einer braunen amorphen Substanz reduziert (W., SCH., *B.* **50**, 192). Bei längerem Erwärmen mit überschüssigem Anilin in Eisessig entsteht das Acetat

des Indandion-(1.3)-dianils. — Monohydrochlorid. Wurde nicht rein erhalten. — Unbeständige Nadeln. — $C_{24}H_{15}O_2N + 2HCl$. Olivgrüne Blättchen. Unbeständig. Wird durch Wasser leicht hydrolysiert.

Kupplungsprodukte aus Anilin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-Verbindungen.

[β-Acetyl-äthyl]-anilin, Methyl-[β-anilino-äthyl]-keton $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Dimethylamino-anilino-methan mit Aceton (BAYER & Co., D. R. P. 266656; *C.* **1913** II, 1832; *Frdl.* **11**, 788). Bei monatelangem Aufbewahren von Methylenaceton und Anilin im geschlossenen Gefäß (B. & Co.). — Gelbes Öl. Kp_{10}: 140—145°. — Wird beim Aufbewahren braun.

Äthylanilinomethyl-isopropyl-keton, N-Äthyl-N-[β-oxo-γ-methyl-butyl]-anilin $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von γ-Äthylanilino-α.α-dimethyl-acetessigsäureäthylester mit verd. Salzsäure (GAULT, THIRODE, *C. r.* **150**, 1125). — Flüssigkeit, die sich am Licht rasch gelb färbt. Kp_{14}: 154°. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 87°.

1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5) $C_{12}H_{13}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CHO$ *(S. 215)*. Liefert mit 2-Methyl-2.3-dihydro-indol in wäßrig-alkoholischer Essigsäure auf dem Wasserbad einen bläulichroten Farbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 218616; *C.* **1910** I, 975; *Frdl.* **9**, 284). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 141°

1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-oxim $C_{12}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot OH$ *(S. 215)*. F: 127° (BAYER & Co., D. R. P. 218616; *C.* **1910** I, 975; *Frdl.* **9**, 285).

Salicylal-anilin, Salicylaldehyd-anil $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 217)*. Vereinigt sich mit Methyläthylketon in alkoh. Lösung bei jahrelangem Aufbewahren zu Äthyl-[β-anilino-β-(2-oxy-phenyl)-äthyl]-keton (MAYER, *Bl.* [4] **19**, 432). Beim Schütteln der alkoh. Lösung von 1 Mol Salicylal-anilin mit einer wäßr. Lösung von $^1/_2$ Mol Kaliumcyanid entsteht die Verbindung nebenstehender Formel (ROHDE, SCHÄRTEL, *B.* **43**, 2277; vgl. SCHWAB, *B.* **34**, 840); bei der Einw. von 1 Mol Kaliumcyanid auf 1 Mol Salicylal-anilin in verd. Alkohol entsteht dagegen eine Verbindung $C_{14}H_{12}ON_2$ (s. bei α-Anilino-2-oxy-phenylessigsäurenitril, Syst. No. 1911) (R., SCH., *B.* **43**, 2277, 2282). Durch Einw. von wasserfreier Blausäure auf eine alkoh. Lösung von Salicylal-anilin entsteht α-Anilino-2-oxy-phenylessigsäurenitril (HAARMANN, *B.* **6**, 339). Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Erwärmen des aus Salicylal-anilin und $NaHSO_3$-Lösung entstehenden Produkts mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol (KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4084).

CN
CH N·C_6H_5
O CH·C_6H_4·OH

N-Phenyl-isosalicylaldoxim, Salicylaldoxim-N-phenyläther $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_4\cdot OH$[1]. Zur Konstitution vgl. ANGELI, *R. A. L.* [5] **18** II, 40 Anm. 1. — *B.* Beim Erwärmen von Phenylhydroxylamin und Salicylaldehyd in Alkohol auf 80° (PLANCHER, PICCININI, *R. A. L.* [5] **14** II, 39). Durch mehrtägige Einw. von Emulsin auf Helicinoxim-N-phenyläther in Wasser bei 40—45° (SCHEIBER, *B.* **44**, 765). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 119—120° (BECKMANN, *A.* **367**, 275), 118° (PL., PI.), 117° (SCH.). Schwer löslich in Petroläther, löslich in heißem Alkohol und Benzol (PL., PI.). — $NaC_{13}H_{10}O_2N$. Hellgelbe Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (SCH.).

[2-Methoxy-benzal]-anilin, [2-Methoxy-benzaldehyd]-anil $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 217)*. Nadeln (aus Alkohol). F: 44° (NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 540). Unlöslich in Alkali. Das Hydrochlorid ist schwefelgelb.

[5-Nitro-2-oxy-benzal]-anilin, 5-Nitro-salicylaldehyd-anil $C_{13}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$. *B.* Aus 5-Nitro-salicylaldehyd und Anilin in warmem Benzol (v. AUWERS, *B.* **50**, 1612). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 133°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Benzol und Eisessig, schwer in Methanol, Alkohol, Äther und Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid [5-Nitro-α-oxy-2-acetoxy-benzyl]-acetanilid (v. AU., *B.* **50**, 1599, 1612).

[3-Methoxy-benzal]-anilin, [3-Methoxy-benzaldehyd]-anil $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 217)*. Erstarrt bei —30° in Form weißer Krystalle (NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 542). Unlöslich in Alkali. Das Hydrochlorid ist citronengelb.

---

[1]) Wird im Hauptwerk auf Grund der früher gebräuchlichen Formulierung $C_6H_5\cdot N\overset{}{<}_O{>}CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ als heterocyclische Verbindung (Syst. No. 4221) abgehandelt. Der vorliegende Artikel enthält die gesamte Literatur über N-Phenyl-isosalicylaldoxim bis zum 1. I. 1920.

[2-Jod-3-methoxy-benzal]-anilin $C_{14}H_{12}ONI = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_3I \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Jod-3-methoxy-benzaldehyd und Anilin bei Wasserbadtemperatur (F. MAYER, *B.* **45**, 1109). — Graue Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 107—108°. — Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver im Wasserstoff-Strom auf 210° 6.6'-Dimethoxy-diphenyl-dialdehyd-(2.2')-dianil.

[4-Oxy-benzal]-anilin, [4-Oxy-benzaldehyd]-anil $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 218)*. Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 194—195° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **105**, 2464). — Geht beim Zerreiben in eine tiefer gefärbte Form über, die sich bei längerer Belichtung in eine braune Form verwandelt. Über Phototropie und Thermotropie der Formen vgl. S., F.

Anisal-anilin, Anisaldehyd-anil $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 218)*. F: 58—59° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 1169).

[6-Oxy-2-methyl-benzal]-anilin, [6-Oxy-2-methyl-benzaldehyd]-anil $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus 6-Oxy-2-methyl-benzaldehyd und Anilin (ANSELMINO, *B.* **50**, 395). — Flüssig.

[5-Nitro-2-oxy-3-methyl-benzal]-anilin $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus 5-Nitro-2-oxy-3-methyl-benzaldehyd und Anilin in siedendem Benzol (v. AUWERS, *B.* **50**, 1613). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 176—177°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin.

[6-Oxy-3-methyl-benzal]-anilin, [6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd]-anil $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ *(S. 218)*. Die gelbe und die rote Form haben einfaches Molekulargewicht (MANCHOT, *B.* **43**, 3360).

[5-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzal]-anilin $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus 5-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzaldehyd und Anilin in siedendem Eisessig (v. AUWERS, *B.* **50, 1613**). — Orangerote Nadeln (aus Benzol). F: 133,5—134,5°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Ligroin. — Anilinsalz $C_{14}H_{12}O_3N_2 + C_6H_7N$. *B.* Durch Einw. von heißem Anilin auf 5-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzaldehyd oder dessen Anil (v. AUWERS, *B.* **50**, 1613). Aus dem Phenylhydrazon des 5-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzaldehyds oder dessen Acetat durch Erhitzen mit Anilin auf 110—120° (v. AU.). Rubinrote, kantharidenglänzende Krystalle. Spaltet an der Luft allmählich, beim Verreiben mit einem Lösungsmittel schnell Anilin ab unter Bildung von [5-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzal]-anilin.

N-Phenyl-[4-methoxy-zimtaldehyd]-isoxim, 4-Methoxy-zimtaldoxim-N-phenyläther $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot N(:O):CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. ANGELI, *R. A. L.* [5] **18** II, 40 Anm. 1. — *B.* Aus Esdragol und Nitrosobenzol im Dunkeln (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **24** I, 63; *G.* **51** II, 135). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. Sehr wenig löslich in Äther. — Zersetzt sich im Sonnenlicht.

α-[3.5-Dibrom-2-oxy-phenyl]-acrolein-anil, 3.5-Dibrom-2-oxy-α-[phenylimino-methyl]-styrol $C_{15}H_{11}ONBr_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C(:CH_2) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$ ist die desmotrope Form der als 5.7-Dibrom-2-anilino-3-methylen-cumaran

$C_6H_2Br_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:CH_2)}{O}>CH \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2640) formulierten Verbindung.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-anil $C_{17}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ *(S. 220)*. Die wasserhaltigen Krystalle verwittern an der Luft (MANCHOT, *A.* **388**, 116). — Liefert bei der Oxydation in alkoh. Kalilauge mit Luft oder Wasserstoffperoxyd eine Verbindung $C_{17}H_{13}O_2N$ (?) (s. u.).

S. 220, Zeile 25 v. u. statt „M., *A.* **388**" *lies* „MANCHOT, *A.* **388**".

Verbindung $C_{17}H_{13}O_2N$ (?). *B.* Durch Oxydation von 2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-anil in alkoh. Kalilauge mit Luft oder Wasserstoffperoxyd (MANCHOT, *A.* **388**, 117). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 265°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Natronlauge. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure eine Verbindung $C_{11}H_8O_3$ (?) (s. u.).

Verbindung $C_{11}H_8O_3$ (?). *B.* Aus der Verbindung $C_{17}H_{13}O_2N$ (s. o.) durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (MANCHOT, *A.* **388**, 120). — Gelbe Nadeln. F: 192°. Ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Kondensiert sich mit Aminen. — Gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung.

2-Äthoxy-naphthaldehyd-(1)-anil $C_{19}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Äthoxy-naphthaldehyd-(1) und Anilin in siedendem Alkohol (SACHS, BRIGL, *B.* **44**, 2097). — Tafeln (aus Alkohol). F: 73°. Löslich in Alkohol.

4-Chlor-1-oxy-naphthaldehyd-(2)-anil $C_{17}H_{12}ONCl = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_{10}H_5Cl\cdot OH$. Gelbe Nadeln. F: 157° (Weil, *B.* **44**, 3062; W., Heerdt, *B.* **55**, 230).

4-Brom-1-oxy-naphthaldehyd-(2)-anil $C_{17}H_{12}ONBr = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_{10}H_5Br\cdot OH$. Orangegelbe Nadeln. F: 161° (Weil, *B.* **44**, 3060; W., Heerdt, *B.* **55**, 229).

[4-Methoxy-benzophenon]-anil $C_{20}H_{17}ON = C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-benzophenonchlorid und Anilin (Hantzsch, Kraft, *B.* **24**, 3519). Durch Erhitzen von 4-Methoxy-benzophenon und Anilin in Gegenwart von 25%iger Bromwasserstoffsäure im Kohlendioxyd-Strom auf 180° (Reddelien, *B.* **47**, 1360). — Grüngelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 72°. Kp_{11}: 225—240° (R.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther, weniger leicht in Alkohol (R.). — Wird beim Erwärmen mit verd. Salzsäure gespalten (R.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefgelber Farbe (R.). — $C_{20}H_{17}ON + HCl$. Gelb. Färbt sich beim Aufbewahren im Exsiccator oberflächlich bräunlich (R.).

Phenanthrol-(3)-aldehyd-(4)-anil $C_{21}H_{15}ON = C_{14}H_8(OH)\cdot CH:N\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Phenanthrol-(3)-aldehyd-(4) und Anilin in Alkohol (Smith, *Soc.* **109**, 570). — Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 117—118°.

Hydroxymethylat des 1-Methylanilino-7-phenylimino-heptadien-(1.5)-ons-(4) $C_{21}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH:N(CH_3)(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus *β*-[Furyl-(2)]-acrolein und Methylanilin in Methanol in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure (König, *J. pr.* [2] **88**, 215). — $C_{21}H_{23}ON_2\cdot Br + H_2O$. Blaue Nadeln. F: 103°. Die Lösung in Alkohol ist violettstichig blau, wird allmählich rot. — Spaltet beim Kochen mit verd. Methanol Methylanilin ab. Gibt mit Anilin das Hydrobromid des 1.7-Bis-phenylimino-hepten-(2)-ons-(4). — Perchlorat. Blaue Nadeln. F: 110°. Die alkoh. Lösung ist violettblau. Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: K. Spaltet mit heißem Eisessig Methylanilin ab unter Bildung des Perchlorats des Hydroxymethylats des *β*-[Furyl-(2)]-acrolein-anils (Syst. No. 2462).

3.4.6-Trichlor-5-phenylimino-1-methyl-cyclohexen-(3)-ol-(1)-on-(2), 3.4.6-Trichlor-1-methyl-cyclohexen-(3)-ol-(1)-dion-(2.5)-anil-(5) bezw. **2.4.5-Trichlor-3-anilino-1-methyl-cyclohexadien-(2.4)-ol-(1)-on-(6), 3.5.6-Trichlor-4-anilino-2-methyl-o-chinol** $C_{13}H_{10}O_2NCl_3 = ClC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CHCl}{CCl\text{———————}CO}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{OH}$ bezw. $ClC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH\cdot C_6H_5):CCl}{CCl\text{—————}CO}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{OH}$. *B.* Aus 3.4.5.6-Tetrachlor-2-methyl-o-chinol (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 513) und Anilin in kaltem Eisessig (Zincke, Pfaffendorf, *A.* **394**, 17). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 172°.

2-Oxy-p-chinon-anil-(4)-oxim-(1) bezw. **4-Anilino-o-chinon-oxim-(1)** bezw. **4-Nitroso-3-oxy-diphenylamin** $C_{12}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(OH)}{CH{=\!=}CH}{>}C:N\cdot OH$ bezw.

$C_6H_5\cdot NH\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot CO}{CH:CH}{>}C:N\cdot OH$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot$⬡$\cdot NO$ (mit OH am Ring) *(S. 222).*

*S. 222, Zeile 22 v. o. statt „Oxyazophenin . . . . (Syst. No. 1878)" lies „2.5-Dianilino-p-chinon-monoanil (Bd. XIV, S. 139) (*O. Fischer, Hepp, *A.* **262**, *249; vgl.* K.)".

[2.3-Dioxy-benzal]-anilin $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus 2.3-Dioxybenzaldehyd und Anilin in heißem Alkohol (Pauly, Schübel, Lockemann, *A.* **383**, 314). — Scharlachrote Nadeln (aus Alkohol). F: 135°. Löst sich in Alkalien mit orangegelber Farbe. — Gibt ein kanariengelbes Hydrochlorid.

[2.α-Dioxy-3-methoxy-benzyl]-anilin $C_{14}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von [2-Oxy-3-methoxy-benzal]-anilin mit warmer 18%iger Salzsäure (Noelting, *A. ch.* [8] **19**, 529). — Fast unlöslich in Kohlenwasserstoffen. — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln.

[2-Oxy-3-methoxy-benzal]-anilin $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd und Anilin in heißem Alkohol (Noelting, *A. ch.* [8] **19**, 528; Senier, Shepheard, Clarke, *Soc.* **101**, 1956; Rupp, Linck, *Ar.* **253**, 34). — Orangefarbene Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 84—85° (N.), 83° (korr.) (S., Sh., Cl.), 84° (R., L.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (N.; S., Sh., Cl.; R., L.), schwer in Ligroin (N.). Löst sich in wäßr. Alkalien mit gelber Farbe (N.). — Wird durch Alkali in

der Wärme zersetzt. Liefert beim Behandeln mit warmer 18%iger Salzsäure das Hydrochlorid des [2.α-Dioxy-3-methoxy-benzyl]-anilins (N.). — $C_{14}H_{13}O_2N + HCl$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung von [2-Oxy-3-methoxy-benzal]-anilin in Benzol (N.). Orangegelb.

[2.3-Dimethoxy-benzal]-anilin $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd und Anilin in heißer alkoholischer Lösung (NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 535). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 82,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Ligroin. Unlöslich in Alkalien, löslich in verd. Salzsäure mit gelber Farbe.

[2-Oxy-3-(carbomethoxy-oxy)-benzal]-anilin $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-3-[carbomethoxy-oxy]-benzaldehyd und Anilin in Methanol (PAULY, SCHÜBEL, LOCKEMANN, *A.* **383**, 323). — Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 72°. Leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol, schwer in Alkohol.

[2.4-Dioxy-benzal]-anilin, Resorcylaldehyd-anil $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$ *(S. 222).* F: 99,5° (korr.) (SENIER, GALLAGHER, *Soc.* **113**, 33). Ist thermotrop. Geht bei Bestrahlung in eine tiefer gefärbte Form über.

[3.4-Dioxy-benzal]-anilin, Protocatechualdehyd-anil $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus Protocatechualdehyd und Anilin in wäßrig-alkoholischer Lösung (NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 536). — Blaßgelbe Blättchen. F: 178° (PAULY, LOCKEMANN, *B.* **48**, 1814). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther und siedendem Wasser, fast unlöslich in Ligroin (N.). — Gibt ein gelbes Natriumsalz und ein gelbes Hydrochlorid (N.). — Färbt gebeizte Baumwolle (N.).

[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-anilin, Vanillin-anil $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 223).* F: 152—153° (NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 537), 157° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 453). Ist thermotrop (S., F.). — Gibt ein gelbes Natriumsalz und ein goldgelbes Hydrochlorid (N.).

[3.4-Dimethoxy-benzal]-anilin, Veratrumaldehyd-anil $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Veratrumaldehyd und Anilin in heißer alkoholischer Lösung (NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 538). — Krystalle (aus Alkohol). F: 81°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin. Unlöslich in Alkalien, löst sich mit hellgelber Farbe in verd. Salzsäure. — Das Hydrochlorid ist schwefelgelb.

N-Phenyl-[3.4-dimethoxy-zimtaldehyd]-isoxim, 3.4-Dimethoxy-zimtaldoxim-N-phenyläther $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot N(:O):CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. ANGELI, *R. A. L.* [5] **18** II, 40 Anm. 1. — Aus Methyleugenol und Nitrosobenzol in wenig Äther bei mehrtägigem Aufbewahren im Dunkeln (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **24** I, 63; *G.* **51** II, 135). — Gelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 154°. Löslich in Alkohol. — Zersetzt sich im Sonnenlicht.

N-Phenyl-[3-methoxy-4-äthoxy-zimtaldehyd]-isoxim, 3-Methoxy-4-äthoxy-zimtaldoxim-N-phenyläther $C_{18}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot N(:O):CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. ANGELI, *R. A. L.* [5] **18** II, 40 Anm. 1. — *B.* Aus Eugenoläthyläther und Nitrosobenzol bei mehrtägigem Aufbewahren im Dunkeln (AN., ALESSANDRI, PEGNA, *R. A. L.* [5] **19** I, 659). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Schwer löslich in Benzol. — Zersetzt sich im Licht.

4-Oxy-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_4 \langle {CO—C:N\cdot C_6H_5 \atop C(OH):CH} \rangle$ Vgl. hierzu 2-Anilino-naphthochinon-(1.4) $C_6H_4 \langle {CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_5 \atop CO\cdot CH} \rangle$, Syst. No. 1874.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. **4-Anilino-naphthochinon-(1.2)** $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_4 \langle {CO—C\cdot OH \atop C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH} \rangle$ bezw. $C_6H_4 \langle {CO—CO \atop C(NH\cdot C_6H_5):CH} \rangle$ *(S. 223).* *B.* Durch kurzes Kochen von Naphthochinon-(1.2) mit Äthylanilin in Alkohol (BESCHKE, *A.* **384**, 192). Aus 4-Äthoxy-naphthochinon-(1.2) und Anilin in verd. Alkohol bei 25° (MILLER, Ж. **43**, 447; *C.* **1911** II, 283). Durch Einw. von Anilin auf Naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(4) in Alkohol (HELLER, *B.* **45**, 678). — Sintert von 240° ab, zersetzt sich bei 260° (H.). — Liefert beim Kochen mit salzsaurem o-Amino-phenol in Alkohol die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4228) und deren Anil (Syst. No. 4347) (GOLDSTEIN, LUDWIG-SEMELITCH, *Helv.* **2**, 658).

N
O:
O

[3.4-Dimethoxy-2-styryl-benzal]-anilin $C_{23}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 3.4-Dimethoxy-2-styryl-benzaldehyd mit überschüssigem Anilin (FREUND, FLEISCHER, *A.* **397**, 37). — Krystalle (aus Alkohol). F: 107° bis 109°.

8-Oxy-chrysenchinon-(1.2)-anil-(1) $C_{24}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chrysochinon-(2.8) bei aufeinanderfolgender Einw. von Anilin oder Äthylanilin und Luft auf die alkoh. Lösung (BESCHKE, *A.* **384**, 188). — Blauviolette Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich von 220° ab, F: 230°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol; schwer löslich in wäßr. Alkali mit schwach violetter Farbe, leicht in alkoh. Alkali mit dunkelblauer Farbe. — Liefert beim Erwärmen mit Mineralsäuren oder alkoh. Alkali 8-Oxy-chrysenchinon-(1.2). Verhält sich gegen o-Phenylendiamin wie 8-Oxy-chrysenchinon-(1.2).

$C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CO$

OH

8-Acetoxy-chrysenchinon-(1.2)-anil-(1) $C_{26}H_{17}O_3N = C_{24}H_{14}O_2N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Kochen von 8-Oxy-chrysenchinon-(1.2)-anil-(1) mit überschüssigem Acetanhydrid (BESCHKE, *A.* **384**, 189). — Hellbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 215°. — Gibt mit o-Phenylendiamin in Eisessig + Alkohol das entsprechende Chinoxalin (Syst. No. 3522).

N-Phenyl-2.4.5-trimethoxy-isobenzaldoxim, N-Phenyl-asarylaldehyd-isoxim, Asarylaldoxim-N-phenyläther $C_{16}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. Zur Konstitution vgl. ANGELI, *R. A. L.* [5] **18** II, 40 Anm. 1. — *B.* Durch Einw. von Nitrosobenzol auf Asaron (Ergw. Bd. VI, S. 555) in wenig Äther im Dunkeln (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **24** I, 65; *G.* **51** II, 138). Aus Asarylaldehyd und Phenylhydroxylamin in siedendem Alkohol (AL.). — Blaßgelbe Krystalle (aus Ligroin) vom Schmelzpunkt 125° oder krystallbenzolhaltige Nadeln (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 80° (AL.). Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol (AL.). — Zersetzt sich im Sonnenlicht (AL.). Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Asarylaldehyd und p-Amino-phenol (AL.). Liefert beim Erwärmen mit Hydroxylamin in verd. Alkohol Asarylaldoxim (AL.).

6.6'-Dimethoxy-diphenyl-dialdehyd-(2.2')-dianil $C_{28}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:N\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von [2-Jod-3-methoxy-benzal]-anilin mit Kupferpulver im Wasserstoff-Strom auf ca. 200° (F. MAYER, *B.* **45**, 1109). — Braune Krystalle (aus Methanol). F: 142°.

[Trimethyl-rhamnose]-anil $C_{15}H_{23}O_4N = C_6H_5\cdot N:C_6H_9O(O\cdot CH_3)_3$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_8O(O\cdot CH_3)_3$. Zur Konstitution vgl. IRVINE, MC NICOLL, *Soc.* **97**, 1450. — *B.* Aus Trimethylrhamnose und Anilin beim Kochen in Alkohol (I., MCN., *Soc.* **97**, 1455). — Nadeln (aus Petroläther). F: 111—113°. Zeigt Mutarotation; in Alkohol ist der Anfangswert der Drehung $[\alpha]_D^{20}$: +138,5°, der Endwert $[\alpha]_D^{20}$: +16,9° (c = 1,2); in Aceton ist der Anfangswert $[\alpha]_D^{20}$: +138,3°, der Endwert $[\alpha]_D^{20}$: +46,9° (c = 1,2).

[3-Monomethyl-d-glucose]-anil $C_{13}H_{19}O_5N = C_6H_5\cdot N:C_6H_{11}O_4\cdot O\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_{10}O_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 3-Monomethyl-d-glucose mit überschüssigem Anilin in wenig Methanol (IRVINE, HOGG, *Soc.* **105**, 1394). — Nadeln (aus Essigester). F: 154—155°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther und Kohlenwasserstoffen. $[\alpha]_D^{20}$: —108,5° (in Methanol; c = 0,6); nach Zusatz einer Spur methylalkoholischer Salzsäure sinkt der Wert auf $[\alpha]_D^{20}$: —50,3°. Alkali hat keinen Einfluß auf die Drehung.

[d-Mannose]-anil $C_{12}H_{17}O_5N = C_6H_5\cdot N:C_6H_{12}O_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_{11}O_5$. *B.* Beim Kochen von d-Mannose mit überschüssigem Anilin in Methanol (IRVINE, MC NICOLL, *Soc.* **97**, 1452). — Krystalle (aus Wasser). F: 181° (Zers.). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer Pyridin und siedendem Wasser. Zeigt Mutarotation; Anfangswert der Drehung in Pyridin $[\alpha]_D^{20}$: —178,5°, Endwert $[\alpha]_D^{20}$: —81,5° (c = 2).

[Tetramethyl-d-mannose]-anil $C_{16}H_{25}O_5N = C_6H_5\cdot N:C_6H_8O(O\cdot CH_3)_4$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_7O(O\cdot CH_3)_4$. Zur Konstitution vgl. IRVINE, MC NICOLL, *Soc.* **97**, 1450. — *B.* Beim Kochen von Tetramethyl-d-mannose mit überschüssigem Anilin in Alkohol (I., MCN., *Soc.* **97**, 1452). — Krystalle (aus hochsiedendem Petroläther). F: 142—143°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther. Zeigt Mutarotation; Anfangswert der Drehung in Methanol $[\alpha]_D^{20}$: —87,9°, Endwert $[\alpha]_D^{20}$: —8,3° (c = 2,2); Anfangswert der Drehung in Aceton $[\alpha]_D^{20}$: —95,5°, Endwert $[\alpha]_D^{20}$: —38,9° (c = 2,0). Katalysatoren beeinflussen die Rotation stark. — Wird sehr leicht hydrolysiert.

[d-Galaktose]-anil $C_{12}H_{17}O_5N = C_6H_5\cdot N:C_6H_{12}O_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_{11}O_5$ *(S. 229)*. F: 151° (Zers.) (IRVINE, MC NICOLL, *Soc.* **97**, 1454).

[Tetramethyl-d-galaktose]-anil $C_{16}H_{25}O_5N = C_6H_5\cdot N:C_6H_8O(O\cdot CH_3)_4$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_7O(O\cdot CH_3)_4$. Zur Konstitution vgl. IRVINE, McNICOLL, *Soc.* **97**, 1450. — *B.* Aus Tetramethyl-d-galaktose und Anilin (I., McN., *Soc.* **97**, 1454). — Krystalle (aus Alkohol). F: 192°. Ziemlich schwer löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Zeigt Mutarotation; in Aceton ist der Anfangswert der Drehung $[\alpha]_D^{20}$: —77,1°, der Endwert $[\alpha]_D^{20}$: + 37,7° (c = 1).

Kupplungsprodukte aus Anilin und acyclischen sowie isocyclischen Monocarbonsäuren.

Ameisensäure-anilid, Formanilid $C_7H_7ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CHO$ *(S. 230)*. *B.* Geschwindigkeit der Bildung aus Anilin und Ameisensäure in wäßr. Pyridin bei 100°: DAVIS, *Ph. Ch.* **78**, 356; D., RIXON, *Soc.* **107**, 728. — *Darst.* Man kocht Anilin mit überschüssiger wasserfreier Ameisensäure und erhitzt nach 15 Minuten bis auf 180° (HOLLEMAN, HARTOGS, VAN DER LINDEN, *B.* **44**, 715). — Krystalle (aus Ligroin + Xylol). F: 50° (H., H., v. D. L.), 47—47,5° (MELDRUM, TURNER, *Soc.* **97**, 1607), 46,2° (GRINAKOWSKI, Ж. **44**, 789; *C.* **1912** II, 667). Schmelztemperatur unter Drucken von 1—3000 kg/cm²: G. TAMMANN, Krystallisieren und Schmelzen [Leipzig 1903], S. 238. Krystallisationsgeschwindigkeit: GRI. D_4^t zwischen 60° (1,1115) und 105° (1,0743): TURNER, MERRY, *Soc.* **97**, 2076; D_4^{120}: 1,076 (DUNSTAN, MUSSELL, *Soc.* **97**, 1939). Viscosität bei 120°: 0,0165 g/cm sec (DUN., MU.). Oberflächenspannung zwischen 60° (39,04) und 105° (35,08 dyn/cm): TU., ME. — Kryoskopisches Verhalten in Nitrobenzol: BÖESEKEN, VAN DER EERDEN, *R.* **33**, 315. Ebullioskopisches Verhalten in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Äther und Wasser: MEL., TU., *Soc.* **97**, 1608, 1808. Dampfdrucke von Lösungen in Benzol bei 53°, 63° und 75°: INNES, *Soc.* **113**, 419, 432. Dichte und Viscosität von Lösungen in Pyridin bei 25°: DUN., MU. — Formanilid wird in Eisessig-Lösung durch Chlor zu 62°/₀ in 4-Chlor-formanilid, zu 3°/₀ in 2-Chlor-formanilid übergeführt (KING, ORTON, *Soc.* **99**, 1378). Geschwindigkeit der Chlorierung in Eisessig bei 16°: ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1372, 1376; O., *Chem. N.* **106**, 236. Einw. von Chlor auf Formanilid in verd. Essigsäure: K., O., *Soc.* **99**, 1378. Beim Nitrieren von Formanilid mit 80°/₀iger Salpetersäure unterhalb 0° erhält man ein Gemisch von Nitroverbindungen, das beim Verseifen ca. 40°/₀ o- und 60°/₀ p-Nitranilin liefert; bei Anwendung von 90°/₀iger Salpetersäure erhält man p-Nitranilin in größerer Menge, bei Anwendung von absol. Salpetersäure hauptsächlich 2.4-Dinitro-anilin, beim Nitrieren mit 1 Mol absol. Salpetersäure in Gegenwart von konz. Schwefelsäure fast ausschließlich p-Nitranilin (HOLLEMAN, HARTOGS, VAN DER LINDEN, *B.* **44**, 713). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Wasser, wäßr. Pyridin-Lösung und wäßr. Ameisensäure bei 100°: DAVIS, *Ph. Ch.* **78**, 355; D., RIXON, *Soc.* **107**, 730, 733. Gleichgewicht der Reaktion $HCO_2H + C_6H_5\cdot NH_2 \rightleftharpoons C_6H_5\cdot NH\cdot CHO + H_2O$ in wäßr. Pyridin bei 100°: D. Zur Reaktion von Natriumformanilid und Silberformanilid mit Methyljodid vgl. MICHAEL, *Am.* **43**, 334. — AgC_7H_6ON. *B.* {Aus Natrium-formanilid .... (Co., KL.}; vgl. GATTERMANN, *A.* **393**, 217).

Ameisensäure-methylanilid, N-Methyl-formanilid $C_8H_9ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CHO$ *(S. 234)*. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von Methylanilin mit konz. Ameisensäure (MORGAN, GRIST, *Soc.* **113**, 690).

Ameisensäure-diphenylamid, Formyl-diphenylamin $C_{13}H_{11}ON = (C_6H_5)_2N\cdot CHO$ *(S. 235)*. Dampfdrucke von Lösungen in Benzol bei 75°: INNES, *Soc.* **113**, 417, 431.

N.N'-Diphenyl-formamidin $C_{13}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 236)*. *Darst.* {Man erwärmt Orthoameisensäureäthylester mit ... Anilin .... (WALTHER, *J. pr.* [2] **53**, 473; HELLER, KÜHN, *B.* **37**, 3116}; BUSCH, DIETZ, *J. pr.* [2] **91**, 326 Anm.). — Krystalle (aus Alkohol). — Gibt mit Brom ein gelbes Additionsprodukt vom Schmelzpunkt 262°, das beim Behandeln mit verd. Kalilauge in Anilin, 4-Brom-anilin und 4-Brom-formanilid gespalten wird (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 964). Liefert beim Erhitzen mit 3-Phenyl-isoxazolon-(5) auf 120° 3-Phenyl-4-anilinomethylen-isoxazolon-(5) (Syst. No. 4298) und Anilin (DAINS, GR., *Am. Soc.* **35**, 960); über analoge Reaktionen vgl. a. DAINS, STEPHENSON, *Am. Soc.* **38**, 1842.

Essigsäure-anilid, Acetanilid, Antifebrin $C_8H_9ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 237)*. *B.* Beim Erhitzen von Anilin mit Eisessig und Natriumpyrosulfat auf 130—140° (ODELL, HINES, *Am. Soc.* **35**, 83). Geschwindigkeit der Bildung aus Anilin und Essigsäure bei 100°: MERRILL, ADAMS, *Am. Soc.* **39**, 1595; DAVIS, *Ph. Ch.* **78**, 357; in wäßr. Pyridin-Lösung bei 100°: D., *Ph. Ch.* **78**, 360. In geringer Menge durch Erhitzen von 4-Brom-acetanilid mit Lithium oder Calcium und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (SPENCER, PRICE, *Soc.* **97**, 388). Beim Kochen von Thioacetanilid mit (feuchtem ?) Pyridin (RAFFO, BALDUZZI, *G.* **47** I, 71). — Zur technischen Darstellung von Acetanilid vgl. F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. I [Berlin-Wien 1928], S. 101.

Neben der stabilen Form existiert eine instabile monokline (?) Form (LEHMANN, *Z. Kr.* **10**, 9; vgl. MÜLLER, *Ph. Ch.* **86**, 227; GRINAKOWSKI, Ж. **45**, 1229; *C.* **1913** II, 2077). Umwandlungsgeschwindigkeit der instabilen Form in die stabile Form: MÜ. Schmelzpunkt der stabilen Form: 114° (MATHEWS, *Am. Soc.* **39**, 1131; RAFFO, BALDUZZI, *G.* **47** I, 71). Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 409. Über Unterkühlung von Acetanilid in Capillarröhren vgl. BIGELOW, RYKENBOER, *J. phys. Chem.* **21**, 492. Krystallisationsgeschwindigkeit: GR. $D_4^{99,3}$ (unterkühlt): 1,046; $D_4^{106,9}$ (unterkühlt): 1,037; $D_4^{133,1}$: 1,014 (GR.); D_4^t zwischen 120° (1,026) und 160° (0,993): TURNER, MERRY, *Soc.* **97**, 2076; zwischen 110° und 150°: MÜ.; D_4^{120}: 1,034 (DUNSTAN, MUSSELL, *Soc.* **97**, 1941). Viscosität bei 120°: 0,0222 g/cmsec (DU., MUSS.), bei 130°: 0,0190 g/cmsec (MUSS., THOLE, DU., *Soc.* **101**, 1012). Oberflächenspannung bei 86,0° (unterkühlt): 35,7, bei 101,0° (unterkühlt): 34,3, bei 118°: 32,9, bei 140,1°: 31,0 dyn/cm (GR.); Oberflächenspannung zwischen 110° (35,6) und 150° (32,5 dyn/cm): MÜ.; zwischen 120° (35,2) und 160° (31,7 dyn/cm): TU., ME., *Soc.* **97**, 2076. Kryoskopische Konstante: 6,93 (1 Mol Substanz in 1000 g Lösungsmittel) (MATHEWS, *Am. Soc.* **39**, 1131). — Löslichkeit in Wasser, in wasserfreiem und wasserhaltigem, 50%igem Pyridin bei 20—25°: DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1400. 100 g Ameisensäure lösen bei 16,8° 131 g Acetanilid; Acetanilid ist leicht löslich in siedender Ameisensäure (ASCHAN, *Ch. Z.* **37**, 1117). 100 g Chloroform lösen bei 25° 17,7 g, 100 g Äther 2,9 g, 100 g Aceton 39,4 g, 100 g Benzol 1,36 g Acetanilid; Löslichkeit von Acetanilid in Äther-Chloroform- und Aceton-Benzol-Gemischen: MARDEN, DOVER, *Am. Soc.* **38**, 1242. Löslichkeit in wäßr. Lösungen von benzoesaurem, salicylsaurem und p-toluolsulfonsaurem Natrium: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 175. Über das „Tanzen" von Acetanilid auf Wasser vgl. GEPPERT, *C.* **1919** I, 684. Kryoskopisches Verhalten in Nitrobenzol: BÖESEKEN, VAN DER EERDEN, *R.* **33**, 315. Thermische Analyse des Systems mit Menthol (Eutektikum bei 29,5° und ca. 90 Gew.-% Menthol) und mit Thymol (Eutektikum bei 67,3 Gew.-% Thymol): QUERCIGH, CAVAGNARI, *C.* **1913** I, 560. Dampfdrucke von Lösungen in Benzol bei 63°, 65° und 75°: INNES, *Soc.* **113**, 433. Dampfspannung über gesättigten Lösungen in Chloroform zwischen 25° und 55°: SPERANSKI, *Ph. Ch.* **78**, 104. Geschwindigkeit der Diffusion in Methanol: THOVERT, *Ann. Physique* [9] **2**, 419. Senkungs-Geschwindigkeit von Acetanilid-Rauch: TOLMAN, VLIET, PEIRCE, DOUGHERTY, *Am. Soc.* **41**, 304. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* **97**, 576; in Alkohol: CRYMBLE, STEWART, WRIGHT, GLENDINNING, *Soc.* **99**, 457; WALJASCHKO, DRUSHININ, Ж. **45**, 2030, 2055; *C.* **1914** I, 193; WA., BOLTINA, Ж. **46**, 1798; *C.* **1915** II, 463; in natriumäthylat-haltigem Alkohol: WA., DRU. Elektrisches Leitvermögen der Lösungen in Essigsäure: SSACHANOW, Ж. **43**, 528; *C.* **1911** II, 418. Elektrolytische Dissoziationskonstante von Acetanilid als Base: ca. 1×10^{-13} (bei 28°, colorimetrisch bestimmt) (DERICK, BORNMANN, *Am. Soc.* **35**, 1284). — Acetanilid verzögert die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd (WALTON, JUDD, *Ph. Ch.* **83**, 327; MATHEWS, CURTIS, *J. phys. Chem.* **18**, 175; H. W. FISCHER, BRIEGER, *Ph. Ch.* **80**, 444). Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoessigsäureäthylester in Alkohol bei Gegenwart von Pikrinsäure: SNETHLAGE, *Ph. Ch.* **85**, 224.

Beim Erhitzen von Acetanilid auf Rotglut haben H. MEYER, HOFMANN (*M.* **37**, 706) N.N'-Diphenyl-acetamidin (S. 195) und geringere Mengen o- und p-Amino-acetophenon gefunden. Beim Erhitzen von Acetanilid mit konz. Kaliumpersulfat-Lösung erhält man Chinon (DATTA, SEN, *Am. Soc.* **39**, 749). Umsetzung mit Persulfat und Jod in Essigsäure s. u. Bei der Chlorierung mit Kaliumchlorat-Lösung und konz. Salzsäure erhält man 2.4-Dichloracetanilid und geringe Mengen 2.4.6-Trichlor-acetanilid (WILLGERODT, BÖLLERT, *B.* **43**, 2641). Geschwindigkeit der Chlorierung in Eisessig und Essigsäure: ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1372, 1376; O., *Chem. N.* **106**, 236. {Acetanilid liefert mit einem Gemisch von Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) und Salpetersäure . . . . 2.4-Dibrom-acetanilid (MANNINO, DI DONATO, *G.* **38** II, 21, 22}; MONTAGNE, MOLL VAN CHARANTE, *R.* **31**, 321); daneben erhält man 1.2.3.5-Tetrabrom-benzol, zuweilen auch kein Dibromacetanilid, sondern nur 1.4-Dibrom-benzol, 1.2.4-Tribrom-benzol, 1.2.3.5-Tetrabrom-benzol, eine beim Erhitzen explodierende Verbindung sowie andere Produkte (MON., M. v. CH.). Acetanilid gibt mit Jod und Natriumpersulfat in Eisessig geringe Mengen 4-Jod-acetanilid, bei Zusatz von wenig Wasser zur Reaktionsflüssigkeit daneben geringe Mengen 2.6-Dijod-chinon (ELBS, VOLK, *J. pr.* [2] **99**, 271). Bei der Nitrierung mit 80%iger Salpetersäure unterhalb 0° erhält man ein Gemisch von Nitroverbindungen, das bei der Verseifung ca. 40% o-Nitranilin und ca. 60% p-Nitranilin liefert; bei Anwendung von 90%iger Salpetersäure erhält man ca. 75% p-Nitranilin, bei Anwendung von absol. Salpetersäure hauptsächlich 2.4-Dinitro-anilin, bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure fast ausschließlich p-Nitranilin (HOLLEMAN, HARTOGS, VAN DER LINDEN, *B.* **44**, 715). Bei der Nitrierung mit Acetylnitrat bei —20° bis —10° erhielten HO., HA., v. D. L. ca. 85% o-, ca. 15% m- und ca. 2% p-Nitranilin; bei Anwendung von wasserfreier Salpetersäure in Eisessig entstanden ca. 50% 2.4-Dinitro-anilin; Diacetyl-orthosalpetersäure blieb bei 0° ohne Einw. (HO., HA., v. D. L.). Acetanilid gibt beim Erhitzen mit 4 Mol Quecksilberacetat auf 120—150° 2.3.4.6-Tetrakis-acetoxymercuri-acetanilid (Syst. No. 2355) (RAFFO, ROSSI, *C.* **1914** I, 1648; *G.* **44** I, 110), mit 5 Mol Quecksilberacetat auf 115—145° 2.3.4.5.6-Pentakis-

acetoxymercuri-acetanilid (RA., Ro., *C.* **1912** II, 2070; *G.* **42** II, 624). Liefert mit Selendioxyd in konz. Schwefelsäure Krystalle, die bei ca. 260° schmelzen (Höchster Farbw., D. R. P. 299510; *C.* **1917** II, 509; *Frdl.* **13**, 940). Geschwindigkeit der Zersetzung durch Wasser und wäßr. Pyridin-Lösung bei 100°: DAVIS, *Ph. Ch.* **78**, 356, 360. Kinetik der Hydrolyse durch Salzsäure bei 100°: MERRILL, ADAMS, *Am. Soc.* **39**, 1588. Bei der Einw. von Acetylchlorid in wasserfreiem Äther im Sonnenlicht erhält man Acetanilid-hydrochlorid $2C_8H_9ON + HCl$ und Diacetylanilin (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 1404). Bei mehrtägigem Erhitzen von Acetanilid mit Acetophenon in Gegenwart von Zinkchlorid auf 250—300° entsteht 2-Methyl-4-phenylchinolin (SPALLINO, SALIMEI, *G.* **42** I, 608). — Bei der Umsetzung mit Diäthylmalonylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff erhält man Diäthylessigsäure und Diäthylessigsäureanilid (FREUND, FLEISCHER, *A.* **373**, 332). — Über die physiologische Wirkung und die Umwandlung des Acetanilids im Organismus vgl. A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 1056.

Mikrochemischer Nachweis von Acetanilid: TUNMANN, *C.* **1917** II, 137. Nachweis und Bestimmung von Acetanilid neben Phenacetin: SCHAEFER, *C.* **1910** II, 886; EMERY, *C.* **1914** II, 1127. — Zur Prüfung auf Reinheit vgl. Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 1.

Silberacetanilid AgC_8H_8ON. *B.* Bei der Einw. von „Silberamid" (aus Silbernitrat und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak) auf Acetanilid in flüssigem Ammoniak (FRANKLIN, *Am. Soc.* **37**, 2292). Krystalle + xMol NH_3 (aus flüssigem Ammoniak). Sehr leicht löslich in flüssigem Ammoniak. Bei 20° ist die Verbindung $AgC_8H_8ON + NH_3$ beständig; wird bei 100° ammoniakfrei. — Thalliumacetanilid TlC_8H_8ON. *B.* Aus Acetanilid und „Thalliumnitrid" (aus Thalliumnitrat und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak) in flüssigem Ammoniak (FRANKLIN, *Am. Soc.* **37**, 2292). Krystalle (aus flüssigem Ammoniak). Schwer löslich in flüssigem Ammoniak. — $2C_8H_9ON + HCl$ *(S. 242)*. Erweicht bei 125°; F: 133° (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 1404). — $C_8H_9ON + HCl$ *(S. 242)*. Dampfdruck von Chlorwasserstoff über dem Hydrochlorid zwischen 0° und 113°: EPHRAIM, HOCHULI, *B.* **48**, 634.

N-Phenyl-N'-carbaminyl-acetamidin $C_9H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3):N\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von N-Phenyl-N'-cyan-acetamidin mit konz. Salzsäure in der Kälte (PELLIZZARI, *G.* **41** II, 99). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 180° (Zers.), bei langsamem Erhitzen bei ca. 166°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Wird beim Kochen mit verd. Salzsäure in Anilin, Essigsäure, Kohlendioxyd und Ammoniak gespalten.

N-Phenyl-N'-cyan-acetamidin $C_9H_9N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3):N\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot NH\cdot CN$. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Alkohol bestimmt (PELLIZZARI, *G.* **41** II, 98). — *B.* Aus N-Phenyl-acetiminoäthyläther und 1 Mol Cyanamid bei 150° (P., *G.* **41** II, 100). Neben 5-Methyl-1-phenyl-1.2.4-triazol beim Erhitzen von 5-Methyl-1-phenyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) auf 170° (P., *G.* **41** II, 98; vgl. BAMBERGER, DE GRUYTER, *B.* **26**, 2385; B., *B.* **44**, 3564). — Prismen (aus Alkohol). F: 191° (B., DE GR.), 193° (P.). Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Alkohol (P.). Löst sich in kalter Kalilauge und wird aus der alkal. Lösung durch Säuren abgeschieden (P.; B.). — Liefert mit konz. Salzsäure in der Kälte N-Phenyl-N'-carbaminyl-acetamidin (P.). Wird durch Kochen mit Kalilauge in Acetanilid und Cyanamid gespalten (P.).

N-Phenyl-N'-salicoyl-acetamidin $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3):N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen von Salicylamid mit Acetylchlorid auf 60° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Anilin in siedendem Äther (TITHERLEY, HICKS, *Soc.* **99**, 869). — Gelbliche Nadeln (aus Petroläther). F: 77°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Alkohol, schwerer in Äther, sehr wenig in kaltem Petroläther. — Wird bei langem Aufbewahren an feuchter Luft zu N.N'-Diphenyl-acetamidin, Salicylamid und N-Acetyl-salicylamid zersetzt. Bei Einw. von Mineralsäuren entsteht N-Acetyl-salicylamid. Gibt mit Anilin in siedendem Äther N.N'-Diphenyl-acetamidin. — Die Lösung in Aceton gibt mit Eisenchlorid eine tief braunrote Färbung.

Chloressigsäure-anilid, Chloracetanilid $C_8H_8ONCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$ *(S. 243)*. *B.* Man versetzt eine äther. Lösung von Anilin bei 0° tropfenweise mit einer Lösung von 1 Mol Chloressigsäure in Äther und läßt auf das abgeschiedene krystallinische chloressigsaure Anilin längere Zeit die berechnete Menge Phosphorpentoxyd einwirken (DERICK, BORNMANN, *Am. Soc.* **35**, 1285). Aus Anilin und Chloressigsäureanhydrid in Gegenwart von Phosphorpentoxyd (DUBSKY, GRÄNACHER, *B.* **50**, 1692). Aus Anilin und Chloracetylchlorid in Benzol (HOLMBERG, PSILANDERHIELM, *J. pr.* [2] **82**, 442; VOTOČEK, BURDA, *B.* **48**, 1003). Aus Anilin und Chloracetylchlorid in einer Mischung aus gleichen Tln. Eisessig und gesättigter Natriumacetat-Lösung unter Kühlung (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1441). — Tafeln (aus 50%igem Alkohol). F: 134—135° (Ho., PSI.; v. KRANNICHFELDT, *B.* **46**, 4021), 135°

(Vo., Bu.), 136° (korr.) (Der., Bo.), 136—137° (Jac., Hei.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 26°: 2×10^{-13} (colorimetrisch bestimmt) (Der., Bo.). — Chloracetanilid gibt beim Nitrieren mit 94%iger Salpetersäure bei ca. 7° oder mit konz. Salpetersäure + konz. Schwefelsäure in einer Kältemischung Chloressigsäure-[2-nitro-anilid] und Chloressigsäure-[4-nitro-anilid] (Vo., Bu., *B.* **48**, 1004, 1008). Liefert mit dem Ammoniumsalz der Dithiocarbamidsäure in wäßr. Lösung [Thiocarbaminyl-thioglykolsäure]-anilid (Syst. No. 1646), Thiodiglykolsäure-dianilid (Syst. No. 1646) und Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäureanilid $CS(S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 1646); Thiodiglykolsäure-dianilid entsteht auch beim Umsetzen von Chloracetanilid mit dem Kaliumsalz der Trithiokohlensäure (Holmberg, Psilanderhielm, *J. pr.* [2] **82**, 443, 445). Geschwindigkeit der Anlagerung an Pyridin in Alkohol bei 55,6°: Clarke, *Soc.* **97**, 426. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 315.

Dichloressigsäure-anilid, Dichloracetanilid $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl_2$ *(S. 244)*. *B.* Aus Anilin und Dichloracetylchlorid in Benzol (Votoček, Burda, *B.* **48**, 1005). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 118—121° (Vo., Bur.). — Liefert beim Nitrieren mit 94%iger Salpetersäure bei —2° Dichloressigsäure-[2-nitro-anilid] und Dichloressigsäure-[4-nitro-anilid] (Vo., Bur.). Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem verdünntem Alkohol bei Gegenwart von Pyridin oder Kaliumcarbonat N.N′-Diphenyl-formazylwasserstoff $C_6H_5\cdot N:N\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Busch, Achterfeldt, Seufert, *J. pr.* [2] **92**, 38).

Trichloressigsäure-anilid, Trichloracetanilid $C_8H_6ONCl_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_3$ *(S. 244)*. *B.* Aus Anilin und Trichloracetylchlorid in Benzol (Votoček, Burda, *B.* **48**, 1006). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 95—97°. — Gibt beim Nitrieren mit 94%iger Salpetersäure Trichloressigsäure-[2-nitro-anilid] und Trichloressigsäure-[4-nitro-anilid]; beim Nitrieren mit konz. Salpetersäure + konz. Schwefelsäure entsteht außerdem ein Dinitroderivat.

N-Phenyl-trichloracetamidin $C_8H_7N_2Cl_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CCl_3$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(NH_2)\cdot CCl_3$ *(S. 244)*. Vgl. a. Steinkopf, *J. pr.* [2] **81**, 203.

Bromessigsäure-anilid, Bromacetanilid $C_8H_8ONBr = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Br$ *(S. 245)*. Geschwindigkeit der Anlagerung an Pyridin in Alkohol bei 55,6°: Clarke, *Soc.* **97**, 427. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 315.

Nitroessigsäure-anilid, Nitroacetanilid $C_8H_8O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NO_2$ *(S. 245)*. Zur Bildung aus Natrium-aci-nitromethan und Phenylisocyanat vgl. Steinkopf, Daege, *B.* **44**, 499. — F: 135—137°.

N-Phenyl-nitroacetamidin (?) $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot NO_2$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(NH_2)\cdot CH_2\cdot NO_2$(?). *B.* Beim Umsetzen von Anilin mit Nitroacetonitril in Äther unter Eiskühlung (Steinkopf, *J. pr.* [2] **81**, 116, 211). — Fast farblose Krystalle (aus Benzol). F: 80°. Sehr leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, schwerer in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther und Ligroin. Ist im Vakuum bei 50° sublimierbar. — Zersetzt sich zum Teil beim Umkrystallisieren aus Benzol. Beim Erhitzen mit Wasser, Säuren oder Alkalien wird das Ausgangsmaterial zurückgebildet, ebenso beim Einleiten von Ammoniak oder Chlorwasserstoff in die äther. Lösung. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braune Färbung.

Thioessigsäure-anilid, Thioacetanilid $C_8H_9NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CH_3$ *(S. 245)*. Absorptionsspektrum der freien Verbindung und des Natriumsalzes in Lösung: May, *Soc.* **103**, 2273. — Liefert beim Kochen mit (feuchtem ?) Pyridin Acetanilid (Raffo, Balduzzi, *G.* **47** I, 71).

Essigsäure-methylanilid, N-Methyl-acetanilid $C_9H_{11}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 245)*. *B.* Aus Methylanilin und Acetanhydrid bei Zimmertemperatur (Morgan, Grist, *Soc.* **113**, 691). — Tafeln (aus Äther). D_4^t zwischen 105° (1,0036) und 145° (0,9703): Turner, Merry, *Soc.* **97**, 2077; D_4^{120}: 0,977 (Dunstan, Mussell, *Soc.* **97**, 1941). Viscosität bei 120°: 0,00818 g/cm sec (Dun., Muss.). Oberflächenspannung zwischen 105° (32,09) und 145° (28,24 dyn/cm): T., Me. Ebullioskopisches Verhalten in Wasser: Meldrum, Turner, *Soc.* **97**, 1807; in Alkohol, Aceton, Äther, Benzol und Chloroform: Mel., T., *Soc.* **97**, 1608. Absorptionsspektrum in Alkohol: Waljaschko, Drushinin, Ж. **45**, 2030, 2056; *C.* **1914** I, 1937; vgl. a. Baly, Tuck, Marsden, *Soc.* **97**, 576. Einfluß auf die Geschwindigkeit der Rohrzucker-Inversion und der Hydrolyse des Essigesters: Mel., T., *Soc.* **97**, 1811. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Allylbromid und Benzylbromid: Thomas, *Soc.* **103**, 595. — $C_9H_{11}ON + HCl$. Prismen und Tafeln. F: 71° (Dehn, *Am. Soc.* **34**, 1407).

Chloressigsäure-methylanilid $C_9H_{10}ONCl = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Cl$ *(S. 246)*. F: 70° (Jacobs, Heidelberger, *J. biol. Chem.* **21**, 105). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 315.

Thioessigsäure-methylanilid $C_9H_{11}NS = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot CH_3$ *(S. 246)*. Absorptionsspektrum in Lösung: May, *Soc.* **103**, 2273.

Dimethyl-phenyl-acetyl-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2(CO \cdot CH_3) \cdot OH$. — Chlorid $C_{10}H_{14}ON \cdot Cl$. *B.* Aus Dimethylanilin und Acetylchlorid in Äther (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 1407). — Flocken. F: 60—70°. Ist sehr hygroskopisch.

Essigsäure-äthylanilid, N-Äthyl-acetanilid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 246)*. D: zwischen 60° (0,9938) und 105° (0,9516): TURNER, MERRY, *Soc.* **97**, 2077. Oberflächenspannung zwischen 60° (34,27) und 105° (29,58 dyn/cm): T., M. Ebullioskopisches Verhalten in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Chloroform: MELDRUM, T., *Soc.* **97**, 1609.

Chloressigsäure-äthylanilid $C_{10}H_{12}ONCl = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Äthylanilin und Chloracetylchlorid in Äther (STOLLÉ, *B.* **47**, 2121). — Krystalle. F: ca. 35°. Kp_{21}: 165°. — Gibt beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf ca. 160° 1-Äthyl-oxindol.

Essigsäure-n-tridecyl-anilid, N-n-Tridecyl-acetanilid $C_{21}H_{35}ON = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$. *B.* Aus n-Tridecyl-anilin und Essigsäureanhydrid (LE SUEUR, *Soc.* **97**, 2440). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 31—32°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Essigsäure-n-pentadecyl-anilid, N-n-Pentadecyl-acetanilid $C_{23}H_{39}ON = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von n-Pentadecyl-anilin mit Essigsäureanhydrid (LE SUEUR, *Soc.* **97**, 2439). — Nadeln (aus schwach verd. Methanol). F: 30,5—31,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Essigsäure-n-heptadecyl-anilid, N-n-Heptadecyl-acetanilid $C_{25}H_{43}ON = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von n-Heptadecyl-anilin mit Essigsäureanhydrid (LE SUEUR, *Soc.* **97**, 2437). — Nadeln (aus schwach verd. Methanol). F: 42—43°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Essigsäure-bornylanilid, N-Bornyl-acetanilid $C_{18}H_{25}ON = C_6H_5 \cdot N(C_{10}H_{17}) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Bornylanilin-hydrochlorid mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ULLMANN, SCHMID, *B.* **43**, 3205). — Prismen (aus Petroläther). F: 123°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, löslich in Alkohol, schwer löslich in Petroläther. — Gibt beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,5) in der Kälte N-Bornyl-4(?)-nitro-acetanilid.

Essigsäure-diphenylamid, Acetyldiphenylamin $C_{14}H_{13}ON = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 247)*. Geschwindigkeit der Bildung aus Diphenylamin und Acetanhydrid bei 45°, auch bei Gegenwart von rauchender Schwefelsäure, Eisenchlorid, Aluminiumchlorid oder Acetylchlorid: BÖESEKEN, *R.* **31**, 359. — E: 99,8° (B.). Thermische Analyse des Systems mit Diphenylamin (Eutektikum bei 14,3° und 37,1 Mol-% Acetyldiphenylamin): B. Diffusionsgeschwindigkeit in Methanol: THOVERT, *C. r.* **150**, 270; *Ann. Physique* [9] **2**, 419. Absorptionsspektrum in Heptan, in neutralem, natriumäthylat- und salzsäurehaltigem Alkohol und in konz. Schwefelsäure: WALJASCHKO, DRUSHININ, Ж. **45**, 2033, 2057; *C.* **1914** I, 1937.

Chloressigsäure-diphenylamid $C_{14}H_{12}ONCl = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot CH_2Cl$ *(S. 248)*. *B.* Aus Diphenylamin und Chloracetylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur (CLARKE, *Soc.* **97**, 429). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 116° (CL.). Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (CL.). — Gibt beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf ca. 160—180° 1-Phenyl-oxindol (STOLLÉ, *B.* **47**, 2120). Geschwindigkeit der Anlagerung an Pyridin in Alkohol bei 55,6°: CL.

Chloressigsäure-[(β-oxy-äthyl)-anilid], [β-Oxy-äthyl]-chloracetyl-anilin, β-Chloracetylanilino-äthylalkohol $C_{10}H_{12}O_2NCl = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH) \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus β-Anilino-äthylalkohol und Chloracetylchlorid in Benzol in Gegenwart von verd. Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 418). — Prismen (aus Benzol). F: 67,5° bis 68,5° (korr.).

p-Nitro-benzoesäureester des β-Chloracetylanilino-äthylalkohols $C_{17}H_{15}O_5N_2Cl = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus β-Chloracetylanilino-äthylalkohol und p-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 418). — Gelbliche Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 115—116° (korr.). Sehr wenig löslich in Äther, ziemlich leicht in Benzol. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 315.

Bromessigsäure-[(β-oxy-äthyl)-anilid], [β-Oxy-äthyl]-bromacetyl-anilin, β-Bromacetylanilino-äthylalkohol $C_{10}H_{12}O_2NBr = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH) \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Aus β-Anilino-äthylalkohol und Bromacetylbromid in Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 419). — Rhomben (aus Äther). F: 58—60° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

N-[5-Nitro-α-oxy-2-acetoxy-benzyl]-acetanilid $C_{17}H_{16}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, *B.* **50**, 1599. — *B.* Beim Kochen von [5-Nitro-2-oxy-benzal]-anilin mit Essigsäureanhydrid (v. AU., *B.* **50**, 1612). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol und Eisessig, schwerer in Methanol und Alkohol, schwer in Ligroin.

N-[5-Nitro-α-oxy-2-acetoxy-3-methyl-benzyl]-acetanilid $C_{18}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, *B.* **50**, 1599. — *B.* Beim Kochen von [5-Nitro-2-oxy-3-methyl-benzal]-anilin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (v. AU., *B.* **50**, 1614). — Schuppen (aus Alkohol). F: 153—154°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin.

N-[5-Nitro-α-oxy-6-acetoxy-3-methyl-benzyl]-acetanilid $C_{18}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, *B.* **50**, 1599. — *B.* Beim Kochen von [5-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzal]-anilin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (v. AU., *B.* **50**, 1613). — Plättchen (aus Alkohol). F: 167°.

N-Phenyl-acetiminomethyläther, Isoacetanilid-O-methyläther $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot CH_3) \cdot CH_3$ *(S. 248)*. Nach Geranien riechendes Öl. Kp_{45}: 125°; Kp: 197—200° (WALJASCHKO, BOLTINA, Ж. **46**, 1782; *C.* **1915** II, 397). Absorptionsspektrum in Alkohol: W., B. — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck teilweise in eine höhersiedende Substanz über, die in Nadeln krystallisiert.

N-Phenyl-acetiminoäthyläther, Isoacetanilid-O-äthyläther $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$ *(S. 248)*. Gibt mit 1 Mol Cyanamid bei 150° N-Phenyl-N'-cyan-acetamidin (S. 192) (PELLIZZARI, *G.* **41** II, 100).

N.N'-Diphenyl-acetamidin $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 248)*. *B.* Beim Leiten der Dämpfe von Acetanilid über einen rotglühenden Platindraht (H. MEYER, HOFMANN, *M.* **37**, 707). — Ist gegen verdünnte Säuren recht beständig. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Acetanilid und Anilin.

Isothioacetanilid-S-methyläther $C_9H_{11}NS = C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot CH_3$ *(S. 250)*. Absorptionsspektrum in Lösung: MAY, *Soc.* **103**, 2273.

Diacetylanilin, N-Phenyl-diacetamid $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ *(S. 250)*. *B.* Neben Acetanilidhydrochlorid $2C_8H_9ON + HCl$ beim Behandeln von Acetanilid mit Acetylchlorid in Äther im Sonnenlicht (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 1404). — F: 37,5° (korr.) (DERICK, BORNMANN, *Am. Soc.* **35**, 1277). Kp_{12}: 147—149° (D., B.). Absorptionsspektrum in Alkohol: WALJASCHKO, DRUSHININ, Ж. **45**, 2030, 2057; *C.* **1914** I, 1937. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 26°: 7×10^{-9} (colorimetrisch bestimmt) (D., B.) — Ausbeuten an 2-, 3- und 4-Nitro-acetanilid und 2.4-Dinitro-acetanilid bei der Nitrierung unter wechselnden Bedingungen: HOLLEMAN, HARTOGS, VAN DER LINDEN, *B.* **44**, 719.

Propionsäure-anilid, Propionanilid $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$ *(S. 250)*. *B.* Beim Erhitzen von Äthylphenylketoxim mit konz. Schwefelsäure auf 100° (E. SCHMIDT, *Ar.* **252**, 104). Aus Diazoaceton und Anilin in der Wärme (WOLFF, *A.* **394**, 44). Aus Anilin und Propionsäureanhydrid (DERICK, BORNMANN, *Am. Soc.* **35**, 1284). Bei der Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Carbanilsäureazid in Äther (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **44** I, 670). — Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). Rhombisch bipyramidal (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2002; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 251). F: 105° (korr.) (D., B.), 105—106° (SCH.; FIGEE, *R.* **34**, 299). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 30°: 3×10^{-13} (colorimetrisch bestimmt) (D., B.). — Geht beim Chlorieren mit Chlorkalk in Eisessig zu 64% in Propionsäure-[4-chlor-anilid], zu 26% in Propionsäure-[2-chlor-anilid] und zu ca. 3% in Propionsäure-[2.4-dichlor-anilid] über (KING, ORTON, *Soc.* **99**, 1378). Geschwindigkeit der Chlorierung in Eisessig und Essigsäure: OR., K., *Soc.* **99**, 1372; OR., *Chem. N.* **106**, 236. Propionanilid liefert bei der Umsetzung mit Oxalsäurediäthylester und Natriumäthylat in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur 2.4.5-Trioxo-3-methyl-1-phenyl-pyrrolidin (WISLICENUS, SATTLER, *B.* **24**, 1256). Beim Kochen mit 1 Mol Oxalylchlorid in Benzol entsteht 4.5-Dioxo-3-phenyl-2-äthyliden-oxazolidin (Syst. No. 4298) (FIGEE, *R.* **34**, 299; STOLLÉ, LUTHER, *B.* **53**, 316).

N-Phenyl-propionamidin $C_9H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH_2) \cdot C_2H_5$ *(S. 251)*. *B.* Durch Erhitzen von Propionitril mit Anilinhydrochlorid im geschlossenen Rohr auf 170—180° (SCHOLL, *M.* **39**, 238). — Krystalle (aus Ligroin). F: 72—73°. Sehr wenig löslich in kaltem Ligroin, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln, schwer in heißem Wasser. — $C_9H_{12}N_2 + HCl$. Hygroskopisch. — Pikrat $C_9H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 152—153°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Wasser, Eisessig und Benzol, unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. — Saures Oxalat $C_9H_{12}N_2 + C_2H_2O_4$. Krystalle. F: 141—142°. Löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

β-Azido-propionsäure-anilid $C_9H_{10}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N_3$. *B.* Man übergießt β-Azido-propionsäureazid mit einer 10%igen ätherischen Anilin-Lösung (CURTIUS, FRANZEN, *B.* **45**, 1044). — Krystalle. F: 189°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol in der Wärme. — Färbt sich an der Luft rötlich.

Propionsäure-diphenylamid $C_{15}H_{15}ON = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diphenylcarbamidsäurechlorid und Äthylmagnesiumjodid in siedendem Äther (E. v. MEYER, NICOLAUS, *J. pr.* [2] **82**, 530). — Krystalle. F: 58°.

Acetyl-propionyl-anilin, N-Acetyl-propionanilid, N-Propionyl-acetanilid $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_2H_5$ *(S. 252)*. *B.* Aus Acetanilid, Propionylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei mildem Reaktionsverlauf (KUNCKELL, *C.* **1912 I**, 134). — F: 98°.

Dipropionyl-anilin, N-Phenyl-dipropionamid $C_{12}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 252)*. Rhomboeder (aus Petroläther). F: 44° (korr.) (DERICK, BORNMANN, *Am. Soc.* **35**, 1281). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 28°: 5×10^{-9} (colorimetrisch bestimmt).

Buttersäure-anilid, Butyranilid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 252)*. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Butyrophenonoxim in Äther (GRAZIANO, *G.* **45 II**, 393). — F: 90° (G.), 96° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1220), 97° (FOURNIER, *Bl.* [4] **7**, 25). — Geschwindigkeit der Chlorierung in Eisessig: ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1372.

α-Chlor-buttersäure-anilid $C_{10}H_{12}ONCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CHCl \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anilin und dl-α-Chlor-buttersäurechlorid (BLAISE, *Bl.* [4] **15**, 668). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther).

Buttersäure-diphenylamid $C_{16}H_{17}ON = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diphenylcarbamidsäurechlorid und Propylmagnesiumbromid in siedendem Äther (E. v. MEYER, NICOLAUS, *J. pr.* [2] **82**, 530). — Nadeln. F: 47°.

Isobuttersäure-anilid, Isobutyranilid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 253)*. *B.* Aus Anilin und Dimethylketen in Äther (STAUDINGER, KLEVER, *B.* **39**, 970). Beim Erhitzen von 3-Diazo-butanon-(2) mit Anilin (DIELS, PFLAUMER, *B.* **48**, 230). Zur Bildung aus 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclobutandion-(2.4) durch Erhitzen mit Anilin vgl. STAUDINGER, *B.* **44**, 528. — Nadeln (aus Ligroin). F: 106—107° (D., PF.).

Isobuttersäure-phenylimid-chlorid, N-Phenyl-isobutyrimidchlorid $C_{10}H_{12}NCl = C_6H_5 \cdot N{:}CCl \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 254)*. *B.* {Aus Isobuttersäureanilid und Phosphorpentachlorid (STAUDINGER, *B.* **41**, 2218 Anm.}; ST., CLAR, CZAKO, *B.* **44**, 1646). — Kp_{11}: 102—104°. — Scheidet bei jahrelangem Aufbewahren eine krystallisierte Substanz vom Schmelzpunkt 155—160° aus.

n-Valeriansäure-anilid, n-Valeranilid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 254)*. F: 63° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

γ-Chlor-n-valeriansäure-anilid $C_{11}H_{14}ONCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$. *B.* Aus γ-Chlor-n-valeriansäure-chlorid und Anilin in Äther (WOHLGEMUTH, *C. r.* **158**, 1578; *A. ch.* [9] **2**, 303). — Nadeln (aus Petroläther + wenig Eisessig). F: 104°. Ziemlich leicht löslich in Äther, schwerer in kaltem Alkohol. — Färbt sich allmählich grünlichgrau. Verharzt beim Erhitzen auf 150—200°.

α-Methyl-buttersäure-anilid, Methyläthylessigsäure-anilid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dl-Methyläthylessigsäure-anhydrid und Anilin in Benzol (VERKADE, *R.* **36**, 204). — Nadeln. F: 110—111°.

Isovaleriansäure-anilid, Isovaleranilid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 254)*. *B.* Aus Isovaleriansäureanhydrid und Anilin in Benzol (VERKADE, *R.* **36**, 197). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 114° (V.). — Geschwindigkeit der Chlorierung in Eisessig: ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1372.

N.N'-Diphenyl-isovaleramidin $C_{17}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot N{:}C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 255)*. *B.* Ein Produkt, in dem vielleicht N.N'-Diphenyl-isovaleramidin vorliegt, wurde beim Erhitzen von Isovaleriansäurechlorid mit N.N'-Diphenyl-harnstoff auf 140° erhalten (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 131). — F: 103°. — **Pikrat.** F: 144—145°. — $2C_{17}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelb. F: 207°.

Trimethylessigsäure-anilid, Pivalinsäure-anilid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen von Pivalophenonoxim mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig (SCHROETER, *B.* **44**, 1206). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 132°. — Wird erst beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 140° verseift.

n-Capronsäure-anilid, n-Capronanilid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ *(S. 255)*. F: 92° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Önanthsäure-anilid $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ *(S. 256)*. F: 65° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

δ-Methyl-n-capronsäure-anilid, Isoamylessigsäure-anilid $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 256)*. *B.* Aus Isoamylessigsäurechlorid und Anilin (WALLACH, *A.* **408**, 190). — F: 75°.

n-Caprylsäure-anilid $C_{14}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ *(S. 256)*. F: 55° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Pelargonsäure-anilid $C_{15}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ *(S. 256)*. F: 57° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Caprinsäure-anilid $C_{16}H_{25}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$ *(S. 256)*. F: 70° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Anilid der (optisch aktiven?) 2.6-Dimethyl-heptan-carbonsäure-(1) $C_{16}H_{25}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-heptan-carbonsäure-(1)-chlorid (Ausgangsmaterial: Menthon) und Anilin (WALLACH, BEHNKE, *A.* **389**, 197). — Nadeln. F: 91—92°.

Decan-carbonsäure-(1)-anilid, „Undecylsäure-anilid" $C_{17}H_{27}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$ *(S. 256)*. F: 71° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Laurinsäure-anilid $C_{18}H_{29}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$ *(S. 256)*. *B.* Aus Laurinsäureazid und Anilin in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 517). — F: 69° (C.), 78° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Tridecylsäure-anilid $C_{19}H_{31}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$. F: 80° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Myristinsäure-anilid $C_{20}H_{33}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$ *(S. 257)*. *B.* Beim Erhitzen von Myristinsäure mit Anilin im geschlossenen Rohr auf 230° (DE'CONNO, *G.* **47** I, 98, 101). — Nadeln. F: 81,5° (DE'C.), 84° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1211). Kp_{10}: 113° (DE'C.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Aceton und in Methanol, Alkohol und Eisessig in der Wärme, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol (DE'C.).

Palmitinsäure-anilid $C_{22}H_{37}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$ *(S. 257)*. *B.* Beim Erhitzen von Palmitinsäure mit Anilin im geschlossenen Rohr auf 230° (DE'CONNO, *G.* **47** I, 98, 101). — Nadeln. F: 88,5° (DE'C.), 89° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1211). Kp_{10}: 132,5° (DE'C.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Aceton, in Methanol, Alkohol und Eisessig in der Wärme, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol (DE'C.).

Stearinsäure-anilid $C_{24}H_{41}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$ *(S. 257)*. *B.* Beim Erhitzen von Stearinsäure mit Anilin im geschlossenen Rohr auf 230° (DE'CONNO, *G.* **47** I, 98, 102). Anscheinend uneinheitliches Stearinsäureanilid (F: 76°) erhielten ELLIS, RABINOVITZ (*C.* **1918** I, 611) beim Hydrieren von Ölsäureanilid von fraglicher Reinheit in Gegenwart von Nickel bei 190—200°. — F: 94° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1211), 88° (DE'C.). Kp_{10}: 153,5° (DE'C.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Aceton, in Methanol, Alkohol und Eisessig in der Wärme, sehr leicht in Äther, Chloroform und Benzol (DE'C.). 1 g löst sich in ca. 120 cm³ Eisessig bei 40° (KING, ORTON, *Soc.* **99**, 1380). — Stearinsäureanilid wird durch Chlorkalk in Eisessig zu ca. 70% in Stearinsäure-[4-chlor-anilid], zu ca. 21% in Stearinsäure-[2-chlor-anilid] und zu ca. 2% in Stearinsäure-[2.4-dichlor-anilid] übergeführt (K., O., *Soc.* **99**, 1378, 1380). Geschwindigkeit der Chlorierung in Eisessig: O., K., *Soc.* **99**, 1372.

Arachinsäure-anilid $C_{26}H_{45}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{18} \cdot CH_3$ *(S. 257)*. *B.* Beim Erhitzen von Arachinsäure mit Anilin im geschlossenen Rohr auf 230° (DE'CONNO, *G.* **47** I, 98, 102). — F: 91,5°. Kp_{10}: 172°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht löslich in Aceton, in Methanol, Alkohol und Eisessig in der Wärme, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Cerotinsäure-anilid [1]) $C_{32}H_{57}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{25}H_{51}$. *B.* Aus Cerotinsäure und Anilin bei 150—170° (RIGG, *Trans. New Zealand Inst.* **44** [1912], 279). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 98,5° (R.), 97° (LIPP, KUHN, *J. pr.* [2] **86**, 193). Existiert vielleicht noch in einer dimorphen, höher schmelzenden Modifikation (R.). Löslich in Alkohol (R.), leicht löslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, in der Wärme in Methanol, Alkohol, Petroläther und Ligroin (L., K.).

Montansäure-anilid [1]) $C_{34}H_{61}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{27}H_{55}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 101,5° (RIGG, *Trans. New Zealand Inst.* **44** [1912], 283).

Anilid von „Melissinsäure" aus Montanwachs [1]) $C_{36}H_{65}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{29}H_{59}$. Krystalle (aus Essigsäure und Essigester). F: 103°; leicht löslich in Essigester, löslich in Alkohol (RIGG, *Trans. New Zealand Inst.* **44** [1912], 284).

---

[1]) Die Einheitlichkeit der zugrundeliegenden Säuren muß auf Grund neuerer Resultate bezweifelt werden; vgl. z. B. FRANCIS, PIPER, MALKIN, *Pr. Roy. Soc.* [A] **128**, 214, 249.

Allylessigsäure-anilid $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Allylessigsäurechlorid und Anilin in Äther (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **2**, 327, 329). — Nadeln (aus Benzol). F: 92°. Schwer löslich in Benzol und Alkohol in der Kälte, sehr leicht in Aceton.

β-Äthyl-acrylsäure-anilid $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_2H_5$. *B.* Man setzt Äthylmagnesiumbromid in Äther mit Anilin um und fügt dem Reaktionsgemisch β-Äthyl-acrylsäureäthylester zu (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **2**, 332). — Nadeln (aus Essigester). F: 98—99°. Schwer löslich in Äther, Benzol und Essigester, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Chloroform und Aceton.

β-Äthyliden-propionsäure-anilid $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzen von Äthylmagnesiumbromid mit Anilin in Äther und Zufügen von β-Äthyliden-propionsäureäthylester zur Reaktionslösung (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **2**, 331). — Blättchen (aus Essigester + Petroläther). F: 72°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol und Aceton.

β.β-Dimethyl-acrylsäure-anilid $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus β.β-Dimethyl-acrylsäurechlorid und Anilin (STAUDINGER, OTT, *B.* **44**, 1636). — Krystalle (aus Petroläther). F: 126—127°.

α-Brom-β.β-dimethyl-acrylsäure-anilid $C_{11}H_{12}ONBr = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CBr:C(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-β.β-dimethyl-acrylsäurechlorid und Anilin (STAUDINGER, OTT, *B.* **44**, 1636). — Krystalle (aus Petroläther). F: 90°.

2-Methyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-anilid $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_3H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-chlorid und Anilin in Äther (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **3**, 159). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 113,5°.

β-[1-Methyl-cyclopropyl]-propionsäure-anilid $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_3H_4\cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 126—127° (KISHNER, Ж. **50**, 14; *C.* **1923** III, 669).

3-Isopropyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-anilid $C_{15}H_{21}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_5H_8\cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 89—90°; sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Äther (HINTIKKA, *C.* **1913** I, 625).

Dihydropulegensäure-anilid $C_{16}H_{23}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Dihydropulegensäurechlorid und Anilin in Äther (EYKMAN, *C.* **1911** II, 1029). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 149—150°.

Dihydro-β-campholensäure-anilid $C_{16}H_{23}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_5H_6(CH_3)_3$. Nadeln. F: 134—134,5° (korr.) (VAN KREGTEN, *R.* **36**, 74).

Anilid der rechtsdrehenden Dihydro-α-campholensäure (Ergw. Bd. IX, S. 18) $C_{16}H_{23}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_5H_6(CH_3)_3$. *B.* Man erhitzt rechtsdrehende Dihydro-α-campholensäure mit Anilin im geschlossenen Rohr auf 220—250° (VAN KREGTEN, *R.* **36**, 71). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 128—129° (korr.).

Anilid der opt.-akt. Dihydro-α-campholensäure (Ergw. Bd. IX, S. 18) $C_{16}H_{23}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_5H_6(CH_3)_3$. F: 109—110° (WALLACH, Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 566).

Anilid der festen p-Menthan-carbonsäure-(3) $C_{17}H_{25}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man stellt aus fester p-Menthan-carbonsäure-(3) durch Erwärmen mit Phosphortrichlorid das Chlorid dar und behandelt das Reaktionsgemisch in Benzol-Lösung mit Anilin (KURSSANOW, Ж. **48**, 864; *C.* **1923** I, 1275). — Nadeln (aus Benzol). F: 152°. $[\alpha]_D$: —70,5° (in Methanol; c = 2,7). Leicht löslich in Aceton, unlöslich in Ligroin. — Wird durch alkoh. Kalilauge im Rohr bei 150° nicht verseift.

Ölsäure-anilid $C_{24}H_{39}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$ *(S. 261)*. *B.* Beim Erhitzen von Ölsäure mit Anilin im geschlossenen Rohr auf 230° (DE'CONNO, *G.* **47** I, 98, 103). Ein Präparat von fraglicher Reinheit (F: 34°) erhielten ELLIS, RABINOVITZ (*C.* **1918** I, 611) beim Erhitzen von Ölsäure mit Anilin auf 170—190°. — Nadeln. F: 41° (DE'C.). Kp_{10}: 143,5° (DE'C.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aceton, in Methanol, Alkohol und Eisessig in der Wärme, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol (DE'C.). — Beim Hydrieren des Präparats vom Schmelzpunkt 34° in Gegenwart von Nickel bei 190—200° entstand (anscheinend uneinheitliches) Stearinsäureanilid (E., R.).

Erucasäure-anilid $C_{28}H_{47}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{11}\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$ *(S. 261)*. *B.* Beim Erhitzen von Erucasäure mit Anilin im geschlossenen Rohr auf 230° (DE'CONNO, *G.* **47** I, 98, 104). — Nädelchen. F: 55°. Kp_{10}: 181°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aceton, in Methanol, Alkohol und Eisessig in der Wärme, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Anilid - oxim der 2 - Brom - 7.7 - dimethyl - bicyclo- [1.2.2] - heptan - carbonsäure - (1) $C_{16}H_{21}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus „2 - Brom - apocamphanhydroximsäurebromid" (Ergw. Bd. IX, S. 38) und Anilin in Äther (LIPP, *A.* **402**, 356). — Rhombenförmige Tafeln (aus Aceton). F: 153,5—154,5° (Zers.). Löslich in Alkohol und Essigester, schwer löslich in Chloroform, sehr schwer in Wasser. Die Lösung in Aceton ist in der Wärme gelb. Löslich in Mineralsäuren, unlöslich in verd. Alkalien. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schmutzig-violette Färbung, die auf Zusatz von wenig Wasser in Blau übergeht. — Hydrochlorid. Krystalle. Wird durch Wasser sehr leicht zerlegt.

```
       C(:N·OH)·NH·C6H5
H2C—C————CHBr
 |    C(CH3)2   |
H2C—CH————CH2
```

Anilid der linksdrehenden α-Fenchenilansäure $C_{16}H_{21}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man stellt aus linksdrehender α-Fenchenilansäure durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid das Chlorid dar und läßt auf das Reaktionsprodukt in der Wärme Anilin einwirken (KOMPPA, ROSCHIER, *A.* **470**, 142). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 149,5—150° (R., *C.* **1919** I, 729; K., R.).

```
H2C—CH————CH·CO·NH·C6H5
 |    C(CH3)2   |
H2C—CH————CH2
```

Camphan-carbonsäure-(2)-anilid vom Schmelzpunkt 151° $C_{17}H_{23}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Anhydrid der Camphan-carbonsäure-(2) von HOUBEN, DOESCHER (Ergw. Bd. IX, S. 41) durch Kochen mit Anilin (HOUBEN, DOESCHER, *B.* **43**, 3442). Durch Erhitzen der bei 78—80° oder der bei 93—94° schmelzenden Camphan-carbonsäure-(2) von BARBIER, GRIGNARD (Ergw. Bd. IX, S. 42) mit Anilin auf 170—180° (BARBIER, GRIGNARD, *Bl.* [4] **15**, 29, 35). — Nadeln (aus Petroläther). F: 151° (H., D.; B., G.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Petroläther (H., D.).

```
H2C—C(CH3)—CH·CO·NH·C6H5
 |    C(CH3)2   |
H2C—CH————CH2
```

Camphan - carbonsäure - (2) - anilid vom Schmelzpunkt 179° $C_{17}H_{23}ON$, s. die Formel im vorangehenden Artikel. *B.* Beim Erhitzen der linksdrehenden, bei 73—74°, 85—86°, 86—87° oder 88—89° schmelzenden oder der rechtsdrehenden, bei 76—78° schmelzenden Camphan-carbonsäuren-(2) von BARBIER, GRIGNARD (Ergw. Bd. IX, S. 42) mit Anilin auf 170—180° (BARBIER, GRIGNARD, *Bl.* [4] **15**, 35). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 179° (unkorr.).

Anilid der inakt. Hydrofenchencarbonsäure $C_{17}H_{23}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Man stellt aus inakt. Hydrofenchencarbonsäure und Phosphortrichlorid das Chlorid dar und behandelt dieses in äther. Lösung mit Anilin (KOMPPA, HINTIKKA, *B.* **46**, 647). — Nadeln (aus Benzol). F: 105—106°.

Anilid der Teresantalsäure $C_{16}H_{19}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Isoteresantalsäuremethylester beim Erhitzen von Hydrochlorteresantalsäuremethylester (Ergw. Bd. IX, S. 38) oder von Hydrobromteresantalsäuremethylester mit Anilin auf 200—210° (RUPE, TOMI, *B.* **49**, 2571, 2577). — Öl. Kp_{11}: 204—205°. — Beim Kochen mit alkoh. Salzsäure oder alkoh. Schwefelsäure erhält man eine Verbindung $C_{16}H_{19}ON$ [Krystalle aus verd. Alkohol; F: 84—86°].

```
        CH
HC—|——C·CH3
 |    CH2    |
H2C—CH—C(CH3)·CO·NH·C6H5
```

Linolensäure - anilid $C_{24}H_{35}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Linolensäure mit Anilin im geschlossenen Rohr auf 230° (DE'CONNO, *G.* **47** I, 98, 104). — Gelbliches Öl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Benzoesäure-anilid, Benzanilid $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 262)*. *B.* Beim Überleiten eines Gemisches von Benzoesäuremethylester oder -äthylester und Anilin über Aluminiumoxyd oder Thoriumoxyd bei 480—490° (MAILHE, *C.* **1919** III, 952). Durch Umsetzen von Anilin mit Benzoylchlorid in Äther und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser (DEHN, BALL, *Am. Soc.* **36**, 2096). Aus Anilin und Benzoylchlorid in einer Mischung aus gleichen Teilen Eisessig und gesättigter Natriumacetat-Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1446). Bei längerer Belichtung von N-Phenyl-isobenzaldoxim (S. 171) mit Sonnenlicht unter Luftzutritt (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **19** II, 129). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Carbanilsäureazid in Äther (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **44** I, 669). Beim Erhitzen von 2-Benzoyloxy-benzaldehyd-benzoylphenylhydrazon (Syst. No. 2013) mit Zinkstaub und Eisessig auf dem Wasserbad (LOCKEMANN, LUCIUS, *B.* **46**, 1019). — *Darst.* Man erhitzt 750 g Anilin und 1000 g Benzoesäure langsam von 180° auf 225°, bis nichts mehr

überdestilliert, und wiederholt das Erhitzen nach Zugabe von weiteren 550 g Anilin; den pulverisierten Destillations-Rückstand wäscht man nacheinander mit 1n-Salzsäure, Wasser, 1n-Natronlauge und nochmals mit Wasser; das bei 90—100° getrocknete rötliche Rohprodukt (Ausbeute: 80—84% der Theorie) wird durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle farblos (Organic Syntheses Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 75). — F: 160—161° (O.-M.; Org. Synth.), 160,8° (VANSTONE, *Soc.* **103**, 1827), 163° (korr.) (DERICK, BORNMANN, *Am. Soc.* **35**, 1285), 164° (HOLLEMAN, HARTOGS, VAN DER LINDEN, *B.* **44**, 722). D^{161}: 0,9161 (V., *Soc.* **103**, 1837). — Thermische Analyse der Gemische mit Benzoin (Eutektikum bei 116,6° und 64 Mol-% Benzoin), Benzil (Eutektikum bei 87,4° und 85,5 Mol-% Benzil) und Benzalanilin (Eutektikum bei 48° und 3 Mol-% Benzanilid): V. Viscosität der Lösung in Pyridin bei 25°: DUNSTAN, MUSSELL, *Soc.* **97**, 1939, 1943. Absorptionsspektrum in Lösung: CRYMBLE, STEWART, WRIGHT, GLENDINNING, *Soc.* **99**, 459. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 26°: 2×10^{-13} (colorimetrisch bestimmt) (DE., B.). — Beim Leiten der Dämpfe von Benzanilid über einen rotglühenden Platindraht entstehen reichliche Mengen von Phenanthridon (Syst. No. 3117) (H. MEYER, HOFMANN, *M.* **37**, 701). Benzanilid gibt bei Einw. von konz. Kaliumpersulfat-Lösung eine geringe Menge Chinon (DATTA, SEN, *Am. Soc.* **39**, 749). Benzanilid wird durch Chlorkalk in Eisessig zu ca. 66% in Benzoesäure-[2-chlor-anilid], zu ca. 11% in Benzoesäure-[4-chlor-anilid] und zu ca. 11% in Benzoesäure-[2.4-dichlor-anilid] übergeführt (KING, ORTON, *Soc.* **99**, 1379). Geschwindigkeit der Chlorierung in Eisessig: O., K., *Soc.* **99**, 1372. Über die Ausbeuten an Nitroaniliden bei der Nitrierung unter verschiedenen Bedingungen vgl. HOLLEMAN, HARTOGS, VAN DER LINDEN, *B.* **44**, 722. Benzanilid gibt bei mehrstündigem Kochen mit Selen 2-Phenyl-benzselenazol $C_6H_4<{N \atop Se}>C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4199) (FROMM, MARTIN, *A.* **401**, 178). Liefert bei mehrtägigem Erhitzen mit Acetophenon im geschlossenen Rohr auf 200—230° in Gegenwart von Zinkchlorid 2.4-Diphenyl-chinolin (SPALLINO, SALIMEI, *G.* **42** I, 611). Beim Kochen mit Oxalylchlorid in Benzol erhält man N.N'-Dibenzoyl-oxanilid (BORNWATER, *R.* **31**, 121; *C.* **1911** II, 441). Über Bildung von Ammoniak aus Benzanilid im Boden vgl. MIYAKE, *Am. Soc.* **39**, 2378.

N-Phenyl-benzamidin $C_{13}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(NH_2)\cdot C_6H_5$ *(S. 264)*. Liefert beim Erhitzen mit Salicylsäurephenylester auf 110° 4-Oxo-2-phenyl-5.6-benzo-1.3-oxazin $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N\\ O-\overset{\|}{C}\cdot C_6H_5\end{matrix}$ und andere Produkte (TITHERLEY, *Soc.* **97**, 205); reagiert analog mit 5-Chlor-salicylsäurephenylester (T., HUGHES, *Soc.* **97**, 1378).

N-l-Menthyl-N'-phenyl-benzamidin $C_{23}H_{30}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_{10}H_{19}$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man behandelt Benzoyl-l-menthylamin mit Phosphorpentachlorid und kocht das Reaktionsprodukt mit Anilin (COHEN, MARSHALL, *Soc.* **97**, 330). Durch Kochen von N-Phenyl-benzimidchlorid mit l-Menthylamin in Petroläther (C., M.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110—111°. $[\alpha]_D^{18}$: —146° (in Chloroform; c = 2,6). — Hydrochlorid. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 224°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{23}H_{30}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 213°.

N-Phenyl-N'-[α-oxy-α-methyl-acetonyl]-benzamidin $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot \underbrace{C(CH_3)\cdot C}_{O}(OH)\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_6H_5\cdot C<\begin{matrix}O-C-CH_3\\ \quad | \;>O\\ N-C-CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 4403) mit Anilin auf 100° (DIELS, RILEY, *B.* **48**, 905). — Krystalle (aus Methanol). F: 150°. — Gibt beim Kochen mit wäßr. Oxalsäure ein in Blättchen krystallisierendes Oxalat einer unbeständigen Base, das beim Behandeln mit $NaHCO_3$-Lösung Anilin und Benzamid liefert.

N-Phenyl-N'-salicoyl-benzamidin $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Anilin auf 4-Oxo-2-phenyl-5.6-benzo-1.3-oxazin $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot N\\ O-\overset{\|}{C}\cdot C_6H_5\end{matrix}$ bei 50° oder auf dessen Hydrochlorid in Benzol (TITHERLEY, *Soc.* **97**, 209). — Gelbe Nadeln. F: 105—107°. Schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol und Chloroform. — Zerfällt beim Erhitzen für sich oder in Petroläther in die Ausgangsmaterialien. Gibt mit Salzsäure N-Benzoyl-salicylamid. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht N.N'-Diphenyl-benzamidin. — Gibt mit Eisenchlorid in Gegenwart von Alkohol oder Äther eine rötliche Färbung.

Benzanilidoxim $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot OH)\cdot C_6H_5$ *(S. 266)*. F: 139—140° (RUSSELL, *Soc.* **97**, 957). — Gibt bei Einw. von salpetriger Säure x-Nitro-2-phenyl-benzoxazol (Syst. No. 4199) und Benzanilid (SEMPER, LICHTENSTADT, *A.* **400**, 331).

N-Phenyl-benzamid-benzalhydrazon bezw. **Benzalbenzhydrazid-phenylimid** $C_{20}H_{17}N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzal-[α-chlor-benzal]-hydrazin und Anilin in Äther unter Kühlung (STOLLÉ, HELWERTH, *B.* 47, 1137). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 126°. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. Löslich in verd. Mineralsäuren.

N'-Ureido-N-phenyl-benzamidin, [α-Semicarbazino-benzal]-anilin $C_{14}H_{14}ON_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus N-Phenyl-benzimidchlorid und Semicarbazid in Alkohol bei 0° (BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 89, 320). — Nicht rein erhalten. Prismen (aus Alkohol); schmilzt unscharf gegen 189° unter Entwicklung von Ammoniak. Schwer löslich in Benzol, sehr schwer in Äther. — Liefert beim Erhitzen auf 200° 3.4-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(5). Wird beim Erwärmen mit Quecksilberoxyd in Alkohol zur Azoverbindung (orangegelbe Blätter) oxydiert. — $C_{14}H_{14}ON_4 + HCl$. Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol. Beständig gegen Wasser.

[2-Chlor-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$ *(S. 266)*. *B.* Aus 2-Chlor-benzophenonoxim durch Einw. von Phosphorpentachlorid in siedendem Äther (MONTAGNE, KOOPAL, *R.* 29, 143). — Nadeln (aus Petroläther). F: 117,5—118°.

Thiobenzoesäure-anilid, Thiobenzanilid $C_{13}H_{11}NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_5$ *(S. 269)*. Absorptionsspektrum der freien Verbindung und des Natriumsalzes in Lösung: MAY, *Soc.* 103, 2272. — Liefert beim Kochen mit Pyridin (RAFFO, ROSSI, *G.* 45 I, 32) oder bei der Einw. von N-Phenyl-benzimidchlorid auf das Natriumsalz in Benzol (JAMIESON, *Am. Soc.* 26, 182) Bis-[α-phenylimino-benzyl]-sulfid (S. 203). Gibt bei der Einw. von Dimethylsulfat und Natronlauge Isothiobenzanilid-S-methyläther (S. 203); beim Erhitzen mit Dimethylsulfat in Xylol entstehen Sulfanilsäure und Dimethylsulfid (M., *Soc.* 103, 2274).

Benzoesäure-methylanilid, N-Methyl-benzanilid $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 269)*. *B.* Als Hauptprodukt beim Erhitzen von Benzoesäure mit Dimethylanilin und Phosphorpentoxyd auf 220° (NEUNDLINGER, *A.* 409, 183). Aus Benzoylchlorid und Methylanilin in Pyridin (MAY, *Soc.* 103, 2274). — F: 59° (N.), 58° (M.). Kp_{12}: 195° (N.).

Thiobenzoesäure-methylanilid $C_{14}H_{13}NS = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N-Methyl-benzanilid mit Phosphortrisulfid und Phosphorpentasulfid auf dem Wasserbad (MAY, *Soc.* 103, 2274). — Gelbe Würfel (aus verd. Alkohol). F: 90—91°. Absorptionsspektrum in Lösung: M., *Soc.* 103, 2272.

Dimethyl-phenyl-benzoyl-ammoniumhydroxyd $C_{15}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot N(CH_3)_2(CO\cdot C_6H_5)\cdot OH$. — Chlorid $C_{15}H_{16}ON\cdot Cl$. *B.* Aus Dimethylanilin und Benzoylchlorid in Äther im Sonnenlicht (DEHN, BALL, *Am. Soc.* 36, 2100). — Hygroskopische Prismen.

Benzoesäure-äthylanilid, N-Äthyl-benzanilid $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 270)*. Beim Umsetzen mit Phenylmagnesiumbromid und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser erhält man Benzophenon, Äthylanilin und Äthyl-triphenylmethyl-anilin (BUSCH, FLEISCHMANN, *B.* 43, 2553).

N-Äthyl-N'-l-menthyl-N-phenyl-benzamidin $C_{25}H_{34}N_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man behandelt Benzoyl-l-menthylamin nacheinander mit Phosphorpentachlorid und Äthylanilin (COHEN, MARSHALL, *Soc.* 97, 331). Man erhitzt N-l-Menthyl-N'-phenyl-benzamidin mit Äthyljodid auf dem Wasserbad (C., M., *Soc.* 97, 330). — Tafeln (aus Alkohol). F: 66—67°. $[\alpha]_D^{17}$: —392° (in Chloroform; c = 1,9). — Hydrojodid. Prismen. F: 220°. — $2C_{25}H_{34}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 151°.

Thiobenzoesäure-äthylanilid $C_{15}H_{15}NS = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von N-Äthyl-benzanilid mit Phosphorpentasulfid (RUSSELL, *Soc.* 97, 957). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 98°.

Benzoesäure-diphenylamid, Benzoyl-diphenylamin $C_{19}H_{15}ON = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 270)*. *B.* Beim Erhitzen von N-Phenyl-benziminophenyläther auf 270—300° (MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* 48, 388; vgl. CHAPMAN, *Soc.* 127, 1992). Aus Diphenylcarbamidsäurechlorid und Phenylmagnesiumbromid in Äther (E. v. MEYER, NICOLAUS, *J. pr.* [2] 82, 530). — Nadeln. F: 176° (v. M., N.), 180° (M., H., V.). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 131°: STAUDINGER, KON, *A.* 384, 114.

N.N-Diphenyl-N'-salicoyl-benzamidin $C_{26}H_{20}O_2N_2 = (C_6H_5)_2N\cdot C(C_6H_5):N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$ bezw. $C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\cdot NH\\ O-\dot{C}(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)_2\end{matrix}\right.$. *B.* Aus 4-Oxo-2-phenyl-5.6-benzo-1.3-oxazin $C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\cdot N\\ O-C\cdot C_6H_5\end{matrix}\right.$ und Diphenylamin in Benzol oder Petroläther (TITHERLEY, HUGHES, *Soc.* 99, 1504). — Gelbes Krystallpulver (aus Benzol). F: 92°. Schwer löslich in kaltem Petroläther, löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Aceton und Benzol. Die Lösungen sind gelb. — Beim Erhitzen der Lösungen in Benzol oder Petroläther bilden sich die Ausgangsmaterialien zurück. Ist in Natronlauge unlöslich und gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Thiobenzoesäure-diphenylamid, Thiobenzoyl-diphenylamin $C_{19}H_{15}NS = (C_6H_5)_2N \cdot CS \cdot C_6H_5$ *(S. 271)*. *B.* Beim Schmelzen von Benzoesäure-diphenylamid mit Phosphorpentasulfid (RUSSELL, *Soc.* **97**, 956). — F: 155°.

Formyl-benzoyl-anilin, N-Formyl-benzanilid, N-Benzoyl-formanilid $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CHO) \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 271)*. Zur Konstitution vgl. MUMM, *B.* **43**, 888; M., HESSE, VOLQUARTZ, *B.* **48**, 385. — *B.* Beim Schütteln einer Lösung von N-Phenyl-benzimidchlorid in Äther oder Ligroin mit Natriumformiat-Lösung (MUMM, *B.* **43**, 888). — Prismen (aus Alkohol). F: 112° (M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Wasser (M.). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Kohlenoxyd und Benzanilid; dabei tritt intensiver Geruch nach Phenylisocyanid auf (M.).

Acetyl-benzoyl-anilin, N-Acetyl-benzanilid, N-Benzoyl-acetanilid $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 271)*. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von N-Phenyl-benzimidchlorid in Äther oder Ligroin mit einer wäßr. Natriumacetat-Lösung (MUMM, *B.* **43**, 889). — Nadeln (aus Ligroin). F: 82°.

N-Phenyl-benziminophenyläther, Isobenzanilid-O-phenyläther $C_{19}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ *(S. 272)*. F: 105° (MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* **48**, 388). — Geht beim Erhitzen auf 270—300° in Benzoesäure-diphenylamid über (M., H., V.; vgl. CHAPMAN, *Soc.* **127**, 1992).

N-Phenyl-benzimino-[2-nitro-phenyläther], Isobenzanilid-O-[2-nitro-phenyläther] $C_{19}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von N-Phenyl-benzimidchlorid in Äther oder Ligroin mit einer wäßr. Lösung von o-Nitro-phenolnatrium (MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* **48**, 388). — Würfel (aus Alkohol). F: 116°.

Benzoesäure-phenylimid-chlorid, N-Phenyl-benzimidchlorid, „Benzanilidimidchlorid" $C_{13}H_{10}NCl = C_6H_5 \cdot N:CCl \cdot C_6H_5$ *(S. 272)*. Gibt mit einer Lösung von Zinnchlorür in äther. Salzsäure die Verbindung $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_5 + HCl + SnCl_2$ (?) (S. 170) (SONN, MÜLLER, *B.* **52**, 1929). Liefert mit ameisensaurem Natrium Formyl-benzoyl-anilin (MUMM, *B.* **43**, 888); analog reagieren Salze anderer Carbonsäuren (M.; M., HESSE, VOLQUARTZ, *B.* **48**, 386). Über Anlagerungsverbindungen von N-Phenyl-benzimidchlorid mit je 1 Mol wasserfreier Blausäure und Pyridin bezw. Chinolin vgl. M., V., H., *B.* **47**, 756. N-Phenyl-benzimidchlorid gibt beim Schütteln mit wäßr. Kaliumcyanid-Lösung in Äther oder Ligroin α-Phenylimino-phenylessigsäurenitril (M., *B.* **43**, 892). Zur Einw. von Silberacetat in Chloroform vgl. KUHARA, TODO, *C.* **1911** I, 1513. Bei der Einw. von saurem oxalsaurem Kalium entsteht Benzanilid (M., H., V., *B.* **48**, 391). Beim Umsetzen mit Anthranilsäure in Äther in Gegenwart von Pyridin erhält man „Benzoylanthranil" $C_6H_4<\begin{matrix}CO \cdot O\\ N{=}C \cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 4283); beim Schütteln der äther. Lösung mit einer wäßr. Lösung von anthranilsaurem Natrium bildet sich 2.3-Diphenyl-chinazolon-(4) (M., H., *B.* **43**, 2509). Liefert mit Hydrazinhydrat oder Thiosemicarbazid in Alkohol 3.4.5-Triphenyl-1.2.4-triazol; bei der Einw. von Semicarbazid in Alkohol entsteht N'-Ureido-N-phenyl-benzamidin (BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **89**, 318). N-Phenyl-benzimidchlorid liefert mit Methylhydrazin in Alkohol + Äther Benzoesäure-phenylimid-[α(oder β)-methyl-β-benzoyl-hydrazid] (S. 203) (B., SCH., *J. pr.* [2] **89**, 317); beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Ligroin erhält man α-[α-Phenylimino-benzyl]-phenylhydrazin und β-[α-Phenylimino-benzyl]-phenylhydrazin (v. PECHMANN, *B.* **28**, 2372; WHEELER, JOHNSON, *Am.* **31**, 579; vgl. B., RUPPENTHAL, *B.* **43**, 3002, 3006), beim Behandeln mit o-Tolylhydrazin fast ausschließlich β-[α-Phenylimino-benzyl]-o-tolylhydrazin (B., SCH.). N-Phenyl-benzimidchlorid gibt beim Erwärmen mit Pyridin und Anilin Glutacondialdehyd-dianil und N.N'-Diphenyl-benzamidin (REITZENSTEIN, BREUNING, *J. pr.* [2] **83**, 116; vgl. M., H., *B.* **43**, 2510). Liefert bei Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther Acetophenon-anil; reagiert analog mit Äthylmagnesiumbromid (B., FLEISCHMANN, *B.* **43**, 2555). Beim Umsetzen mit Phenylmagnesiumbromid entsteht Benzophenon-anil; bei einem Versuch wurde außerdem α-Anilino-triphenylmethan gewonnen (B., F.). Bei Einw. von 1 Mol Benzylmagnesiumchlorid in Äther erhält man N.N'-Diphenyl-benzamidin und Desoxybenzoin-anil; bei Einw. von überschüssigem Benzylmagnesiumchlorid entsteht fast ausschließlich Desoxybenzoin-anil (B., FALCO, *B.* **43**, 2559).

N-Äthyl-N-l-menthyl-N'-phenyl-benzamidin $C_{25}H_{34}N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot N(C_2H_5) \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus N-Phenyl-benzimidchlorid und Äthyl-l-menthylamin (COHEN, MARSHALL, *Soc.* **97**, 331). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157°. $[\alpha]_D^{16}$: —60,5° (in Chloroform; c = 3). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). F: 280°. Unlöslich in kaltem Wasser.

N.N'-Diphenyl-benzamidin $C_{19}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 273)*. *B.* Beim Erhitzen von N-Phenyl-N'-salicoyl-benzamidin mit Anilin (TITHERLEY, *Soc.* **97**, 209). Aus N-Phenyl-benzimidchlorid und 1 Mol Benzylmagnesiumchlorid in Äther (BUSCH, FALCO, *B.* **43**, 2559). Durch Einw. von Alkalinitrit auf N-Amino-N.N'-diphenyl-benzamidin (Syst.

No. 2013) in verd. Essigsäure (B., RUPPENTHAL, *B.* **43**, 3007). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144° (B., F.; B., R.). — $C_{19}H_{16}N_2 + HCl$. Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 299° (Zers.) (B., F.).

Benzoesäure-phenylimid-[α (oder β)-methyl-β-benzoyl-hydrazid] $C_{21}H_{19}ON_3$ = $C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot NH \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-benzimidchlorid und Methylhydrazin in Alkohol + Äther (BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **89**, 317). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 185—186° zu einem gelben Öl. Löslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Chloroform, sehr schwer in Äther und Benzol. — Hydrochlorid. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

[3-Nitro-benzoesäure]-phenylimid-chlorid, N-Phenyl-3-nitro-benzimidchlorid $C_{13}H_9O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot N:CCl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf [3-Nitro-benzoesäure]-anilid (SHAH, *C.* **1925** I, 660). — Die Lösung in Äther oder Ligroin gibt beim Schütteln mit wäßr. Natriumbenzoat-Lösung Benzoyl-[3-nitro-benzoyl]-anilin (MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* **48**, 386).

Isothiobenzanilid-S-methyläther $C_{14}H_{13}NS = C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Thiobenzanilid mit Dimethylsulfat in Natronlauge (MAY, *Soc.* **103**, 2274). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 63—64°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Alkalien. Absorptionsspektrum in Lösung: M.

Dibenzoylanilin, N-Phenyl-dibenzamid $C_{20}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5)_2$ *(S. 274)*. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von N-Phenyl-benzimidchlorid in Äther oder Ligroin mit einer wäßr. Lösung von Natriumbenzoat (MUMM, *B.* **43**, 889). — F: 161—162°. Löslich in Aceton, Eisessig, Essigester, Benzol und Petroläther, unlöslich in Wasser.

N.N'-Diphenyl-N-benzoyl-benzamidin $C_{26}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ *(S. 274)*. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Dibenzoyl-oxanilid auf 220—230° (MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* **48**, 390). — F: 172°.

Benzoyl-[3-nitro-benzoyl]-anilin $C_{20}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ *(S. 274)*. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von N-Phenyl-benzimidchlorid in Äther oder Ligroin mit einer wäßr. Lösung von m-nitro-benzoesaurem Natrium oder analog aus N-Phenyl-3-nitro-benzimidchlorid und Natriumbenzoat (MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* **48**, 386). — F: 142°.

Bis-[α-phenylimino-benzyl]-sulfid $C_{26}H_{20}N_2S = C_6H_5 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot S \cdot C(C_6H_5):N \cdot C_6H_5$ *(S. 274)*. Zur Konstitution vgl. RAFFO, ROSSI, *G.* **45** I, 29. — *B.* Beim Kochen von Thiobenzanilid mit Pyridin (R., R., *G.* **45** I, 32). — Citronengelbe Prismen (aus Benzol). F: 202°.

Phenylessigsäure-anilid, Phenacetanilid $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 275)*. *B.* Durch Eintragen von Diazoacetophenon in siedendes Anilin (WOLFF, *A.* **394**, 43). Durch längere Einw. von Anilin auf Phenacetylmalonsäurediäthylester (METZNER, *A.* **298**, 379). Bei der Einw. von Anilin auf Phenylketen in Äther + Petroläther (STAUDINGER, *B.* **44**, 537). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 116° (W.; ST.). — Läßt sich mit alkoh. Kali nur schwer zu Phenylessigsäure verseifen (W.). Liefert beim Kochen mit Oxalylchlorid in Benzol 2.4.5-Trioxo-1.3-diphenyl-pyrrolidin (FIGEE, *R.* **34**, 301).

[2.4-Dinitro-phenylessigsäure]-anilid $C_{14}H_{11}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ *(S. 275)*. *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenylessigsäurechlorid und Anilin (PFEIFFER, *A.* **412**, 301). — Gelbe Nadeln. F: 181—182°. Löst sich in alkoh. Kalilauge mit grünbrauner Farbe.

Benzoyl-o-toluyl-anilin $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln von N-Phenyl-benzimidchlorid in Äther oder Ligroin mit einer wäßr. Lösung von o-toluylsaurem Natrium bei Zimmertemperatur (MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* **48**, 387). — Krystalle (aus Benzol oder Essigester). F: 134—135°.

Hydrozimtsäure-anilid $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 277)*. *B.* Beim Leiten von je 1 Mol Hydrozimtsäureester und Anilin über Aluminiumoxyd oder Thoriumoxyd bei 480—490° (MAILHE, *C.* **1919** III, 952).

[α-Phenyl-propionsäure]-anilid $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-phenyl-keten und Anilin in Petroläther + Äther (STAUDINGER, RUZICKA, *A.* **380**, 299). — Krystalle (aus Ligroin). F: 133—134°.

dl-[α-Chlor-α-phenyl-propionsäure]-anilid $C_{15}H_{14}ONCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl(C_6H_5) \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Anilin auf dl-[α-Chlor-α-phenyl-propionsäure]-chlorid (STAUDINGER, RUZICKA, *A.* **380**, 295). — Krystalle (aus Petroläther). F: 71—74°.

N.N'-Diphenyl-[γ-phenyl-butyramidin] $C_{22}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Man behandelt γ-Phenyl-buttersäurenitril in absol. Alkohol mit 1 Mol Chlorwasserstoff und erwärmt das Reaktionsprodukt mit Alkohol und 3 Mol Anilin auf dem Wasserbad

(v. BRAUN, KRUBER, *B.* 45, 393). — Krystalle. F: 81—82°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol ein basisches Öl, aus dem nach Zusatz von verd. Schwefelsäure bei der Destillation mit Wasserdampf geringe Mengen γ-Phenyl-butyraldehyd entstehen.

[4-Isopropyl-benzoesäure]-anilid, Cuminsäure-anilid $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 278)*. *B.* Beim Leiten von Cuminsäureester und Anilin über Aluminiumoxyd oder Thoriumoxyd bei 480—490° (MAILHE, *C.* 1919 III, 952).

δ-Phenyl-n-valeriansäure-anilid $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ *(S. 278)*. *B.* Aus nicht näher beschriebenem δ-Phenyl-n-valeriansäurechlorid und 2 Mol Anilin in Äther (BORSCHE, *B.* 45, 52). Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf Phenyl-[δ-phenyl-butyl]-ketoxim in Äther, anfangs unter Kühlung, später auf dem Wasserbad (B., *B.* 45, 51). — Blättchen (aus Methanol). F: 89—90°.

γ-Phenyl-isovaleriansäure-anilid $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ *(S. 278)*. Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 101° (ANSCHÜTZ, MOTSCHMANN, *A.* 407, 89). Krystallographische Beschreibung: A., M.

[2-Methyl-5-isopropyl-benzoesäure]-anilid, p-Cymol-carbonsäure-(2)-anilid $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Cymol-carbonsäure-(2)-chlorid und 4 Mol Anilin in Äther unter Kühlung (BOGERT, TUTTLE, *Am. Soc.* 38, 1358). — Prismen (aus Ligroin oder verd. Alkohol). F: 143,5° (korr.). Löslich in Methanol, Alkohol, Benzol und Aceton, schwer löslich in Äther, heißem Wasser und kaltem Ligroin.

[5-Methyl-2-isopropyl-benzoesäure]-anilid, p-Cymol-carbonsäure-(3)-anilid $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Cymol-carbonsäure-(3)-chlorid und 4 Mol Anilin in absol. Äther unter Kühlung (BOGERT, TUTTLE, *Am. Soc.* 38, 1365). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 151° (korr.). Löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Wasser.

Zimtsäure-anilid $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 279)*. Liefert beim Erwärmen mit 1 Mol Phosphorpentachlorid in Toluol, Zufügen einer HCl-haltigen Lösung von Zinnchlorür in Äther zu der äther. Lösung des entstandenen Zimtsäure-phenylimid-chlorids und Destillation des Reaktionsproduktes im Wasserdampfstrom Zimtaldehyd (SONN, MÜLLER, *B.* 52, 1930).

β-Chlor-zimtsäure-anilid $C_{15}H_{12}ONCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CCl\cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 128° (JAMES, *Soc.* 99, 1626).

Allo-β-chlor-zimtsäure-anilid $C_{15}H_{12}ONCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CCl\cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 134,5° (JAMES, *Soc.* 99, 1627).

α-Chlor-zimtsäure-anilid $C_{15}H_{12}ONCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CCl:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 279)*. F: 118° (PFEIFFER, *B.* 43, 3043).

Zimtsäure-diphenylamid, Cinnamoyl-diphenylamin $C_{21}H_{17}ON = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 279)*. Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen bei 131°: STAUDINGER, KON, *A.* 384, 119.

Zimtsäure-benzoylanilid, Benzoyl-cinnamoyl-anilin $C_{22}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln von Benzoesäure-phenylimid-chlorid in Äther oder Ligroin mit überschüssigem zimtsaurem Natrium in wäßr. Lösung (MUMM, *B.* 43, 890). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136°. Löslich in Alkohol, Benzol und Essigester, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin.

Anilid der gewöhnlichen β-Benzal-propionsäure $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 279)*. *B.* Man behandelt das Natriumsalz der β-Benzal-propionsäure mit 1 Mol Thionylchlorid in Äther und setzt das so gewonnene β-Benzal-propionsäurechlorid mit Anilin um (STOERMER, STOCKMANN, *B.* 47, 1794). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 94,5—95°.

Anilid der höherschmelzenden β-Methyl-zimtsäure $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von höherschmelzender β-Methyl-zimtsäure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in Äther auf dem Wasserbad und Zusatz von überschüssigem Anilin zum Reaktionsprodukt (STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* 50, 969). Bei längerem Belichten des Anilids der niedrigschmelzenden β-Methyl-zimtsäure mit der Quecksilberlampe (ST., G., L.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 93°.

Anilid der niedrigerschmelzenden β-Methyl-zimtsäure $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_5$ *(S. 279)*. *B.* Durch Erwärmen von niedrigerschmelzender β-Methyl-zimtsäure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in Äther auf dem Wasserbad und Zusatz von überschüssigem Anilin zum Reaktionsprodukt (STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* 50, 969). — Geht bei der Einw. von Quecksilberlicht teilweise in das Anilid der höherschmelzenden β-Methyl-zimtsäure über.

Anilid der höherschmelzenden β-Äthyl-zimtsäure $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Man erwärmt höherschmelzende β-Äthyl-zimtsäure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad und setzt überschüssiges Anilin zu (STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* **50**, 973). — Tafeln (aus Ligroin). F: 84°. Ist in allen Lösungsmitteln viel schwerer löslich als das Anilid der niedrigerschmelzenden β-Äthyl-zimtsäure.

Anilid der niedrigerschmelzenden β-Äthyl-zimtsäure $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Nadeln (aus Ligroin). F: 122° (STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* **50**, 973).

α-Naphthoesäure-anilid, α-Naphthanilid $C_{17}H_{13}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_7$ *(S. 280)*. *B.* Aus dem höherschmelzenden Oxim des Phenyl-α-naphthyl-ketons durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Äther (BETTI, BECCIOLINI, *G.* **45** II, 223). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160—161°.

β-Naphthoesäure-anilid, β-Naphthanilid $C_{17}H_{13}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_7$ *(S. 280)*. *B.* Aus dem höherschmelzenden Oxim des Phenyl-β-naphthyl-ketons durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Äther (POCCIANTI, *G.* **45** II, 117; *R. A. L.* [5] **24** I, 1136). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172—173°. — Zersetzt sich beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd unter Abspaltung von Anilin.

Diphenylessigsäure-anilid $C_{20}H_{17}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)_2$ *(S. 280)*. *B.* Bei längerem Erhitzen von 1 Mol Benzilid (Syst. No. 2775) mit 2 Mol Anilin in Benzol auf 200° (STAUDINGER, *B.* **44**, 546). — Färbt sich mit konz. Schwefelsäure schmutzig gelbbraun.

Diphenylchloressigsäure-anilid $C_{20}H_{16}ONCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CCl(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylchloressigsäurechlorid und 2 Mol Anilin in Äther (KLINGER, *A.* **389**, 255). — Prismen. F: 88°. Löslich in Chloroform und Benzol. — Liefert beim Erhitzen auf 150—230° 3.6-Dioxo-1.2.2.4.5.5-hexaphenyl-piperazin(?) (Syst. No. 3606) (K., NICKELL, *A.* **390**, 367). Gibt beim Erhitzen mit wäßr. Lösungen von Kaliumcarbonat oder Silbernitrat Benzilsäureanilid (K., *A.* **389**, 256, 259). Setzt sich beim Kochen mit Methanol zu α-Methoxy- bezw. α-Äthoxy-diphenylessigsäure-anilid um (K., *A.* **389**, 256).

Diphenylbromessigsäure-anilid $C_{20}H_{16}ONBr = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CBr(C_6H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol Diphenylbromessigsäurebromid und 2 Mol Anilin in Äther (KLINGER, NICKELL, *A.* **390**, 366). — Krystalle (aus Chloroform). F: 85—86°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Zersetzt sich leicht unter Abspaltung von Bromwasserstoff. Liefert beim Erhitzen auf 140—230° 3.6-Dioxo-1.2.2.4.5.5-hexaphenyl-piperazin(?) (Syst. No. 3606).

Diphenylessigsäure-phenylimino-methyläther $C_{21}H_{19}ON = C_6H_5\cdot N:C(O\cdot CH_3)\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Natriummethylat auf Diphenylessigsäure-phenylimidchlorid (STOLLÉ, SCHMIDT, *B.* **45**, 3115). — Nadeln. F: 150°. Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Diphenylessigsäure-phenylimino-äthyläther $C_{22}H_{21}ON = C_6H_5\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat auf Diphenylessigsäure-phenylimid-chlorid (STOLLÉ, SCHMIDT, *B.* **45**, 3115). — Prismen. F: 131°. Leicht löslich in Äther, heißem Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Alkohol.

Diphenylessigsäure-phenylimid-chlorid $C_{20}H_{16}NCl = C_6H_5\cdot N:CCl\cdot CH(C_6H_5)_2$ *(S. 280)*. Krystalle (aus Ligroin). F: 90° (STAUDINGER, CLAR, CZAKO, *B.* **44**, 1646). — Geht an feuchter Luft in Diphenylessigsäure-anilid über.

Fluoren-carbonsäure-(9)-anilid, Diphenylenessigsäure-anilid $C_{20}H_{15}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}$ *(S. 281)*. *B.* Durch Erhitzen von Anilin mit Diphenylenessigsäure-äthylester (STOLLÉ, WOLF, *B.* **46**, 2250; WISLICENUS, MOCKER, *B.* **46**, 2775) oder mit Diphenylenessigsäurechlorid auf 150° (ST., WO.). — Krystallpulver (aus Eisessig). F: 255° (ST., WO.), 261—262° (WI., M.).

9-Chlor-fluoren-carbonsäure-(9)-anilid, Diphenylenchloressigsäure-anilid $C_{20}H_{14}ONCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot ClC\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}$ *(S. 281)*. Zur Bildung aus Diphenylenchloressigsäurechlorid vgl. KLINGER, *A.* **389**, 245. — Krystalle (aus Benzol). F: 176°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen auf 218° ein in Nadeln krystallisierendes Produkt vom Schmelzpunkt 225°. Ist gegen siedende wäßr. Natronlauge ziemlich beständig. Geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol allmählich, schneller beim Erhitzen mit alkoh. Silbernitrat-Lösung in 9-Äthoxy-fluoren-carbonsäure-(9)-anilid über.

9-Brom-fluoren-carbonsäure-(9)-anilid, Diphenylenbromessigsäure-anilid $C_{20}H_{14}ONBr = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot BrC\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}$. *B.* Aus 1 Mol Diphenylenbromessigsäurebromid und 2 Mol Anilin in Benzol unter Kühlung (KLINGER, *A.* **389**, 252). — Gelbliche Prismen (aus Benzol). F: 166°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin. — Spaltet bei längerem Aufbewahren an der Luft Bromwasserstoff ab. Läßt sich aus Alkohol oder Methanol unverändert umkrystallisieren. Ist gegen siedende wäßrige Natronlauge beständig. Liefert mit alkoh. Silbernitratlösung oder mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge 9-Äthoxy-fluoren-carbonsäure-(9)-anilid.

Anilid der α-Phenyl-zimtsäure $C_{21}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_6H_5):CH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei Behandlung der bei 172° schmelzenden α-Phenyl-zimtsäure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in Äther auf dem Wasserbad und folgender Einw. von Anilin auf die Lösung des entstandenen Säurechlorids (STOERMER, VOHT, *A.* **409**, 37). — Krystalle (aus Alkohol). F: 141°.

Anilid der Allo-α-phenyl-zimtsäure $C_{21}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_6H_5):CH \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Krystalle (aus Chloroform und Petroläther). F: 179° (STOERMER, VOHT, *A.* **409**, 37).

Anilid der 2-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure $C_{21}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_6H_5):CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Man erwärmt 2-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in Äther und behandelt die Lösung des entstandenen Säurechlorids mit Anilin (STOERMER, PRIGGE, *A.* **409**, 22). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 136°.

Anilid der 2-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure $C_{21}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_6H_5): CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Gelbliches Krystallpulver (aus Alkohol). F: 148—149° (STOERMER, PRIGGE, *A.* **409**, 23).

Triphenylessigsäure-anilid $C_{26}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_6H_5)_3$ *(S. 281)*. Krystalle (aus Benzol oder Alkohol). F: 167—168° (MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* **48**, 386).

N-Benzoyl-triphenylessigsäure-anilid $C_{33}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C(C_6H_5)_3$. *B.* Durch Schütteln einer Lösung von Benzoesäure-phenylimid-chlorid in Ligroin oder Äther mit einer wäßr. Lösung von triphenylessigsaurem Natrium (MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* **48**, 386). Entsteht analog aus Triphenylessigsäure-phenylimid-chlorid und Natriumbenzoat (M., H., V.). — Nadeln (aus Benzol). F: 185—186°.

Triphenylessigsäure-phenylimid-chlorid $C_{26}H_{20}NCl = C_6H_5 \cdot N:CCl \cdot C(C_6H_5)_3$. *B.* Durch Erwärmen von Triphenylessigsäure-anilid mit 1 Mol Phosphorpentachlorid (STAUDINGER, CLAR, CZAKO, *B.* **44**, 1647; MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* **48**, 386). — Krystalle (aus Ligroin). F: 132° (ST., CL., CZ.), 137° (M., H., V.). — Geht allmählich in Triphenylessigsäure-anilid über (ST., CL., CZ.). Die Lösung in Ligroin oder Äther liefert beim Schütteln mit wäßr. Natriumbenzoat-Lösung N-Benzoyl-triphenylessigsäureanilid (M., H., V.).

Triphenylmethan-carbonsäure-(4)-anilid $C_{26}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Triphenylmethan-carbonsäure-(4)-chlorid und Anilin in Äther (STAUDINGER, CLAR, *B.* **44**, 1629). — Krystalle (aus Eisessig). F: 196°.

Kupplungsprodukte aus Anilin und acyclischen sowie isocyclischen Polycarbonsäuren.

Oxalsäure-monoanilid, Phenyloxamidsäure, Oxanilsäure $C_8H_7O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$ *(S. 281)*. — $NH_4C_8H_6O_3N$. Schwer löslich in Methanol, unlöslich in Aceton, Äther und Benzol. Gibt an feuchter Luft langsam Ammoniak ab, entwickelt beim Erwärmen Ammoniak und Anilin (MCMASTER, WRIGHT, *Am. Soc.* **40**, 692). — $2Nd(C_8H_6O_3N)_3 + 5H_2O$. Unlösliche krystalline Masse (JAMES, HOBEN, ROBINSON, *Am. Soc.* **34**, 281).

Oxalsäure-äthylester-anilid, Oxanilsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 282)*. Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol p-Phenylendiamin im Kohlensäurestrom auf 150—155° 4-Amino-oxanilid und eine Verbindung $C_{30}H_{24}O_6N_6$ (s. bei p-Phenylendiamin); bei Verwendung von 2 Mol Oxanilsäureäthylester und 1 Mol p-Phenylendiamin entsteht die Verbindung $C_{30}H_{24}O_6N_6$ fast ausschließlich (SUIDA, *M.* **32**, 210). Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol 3-Amino-phenol im Kohlensäurestrom auf 150—160° geringe Mengen N-Phenyl-N'-[3-oxy-phenyl]-oxamid und eine Verbindung $C_{56}H_{46}O_{11}N_8$ (s. bei 3-Amino-phenol).

Oxalsäure-chlorid-anilid, Oxanilsäurechlorid $C_8H_6O_2NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot COCl$ *(S. 283)*. Liefert beim Erhitzen mit Diphenylketen im Rohr auf 100° Oxanilid, wenig N.N'-Diphenyl-harnstoff und Diphenylacetylchlorid (STAUDINGER, GÖHRING, SCHÖLLER, *B.* **47**, 45).

Oxalsäure-amid-anilid, Phenyloxamid $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 283)*. *B.* Als Hauptprodukt bei Einw. von 2 Mol salpetriger Säure auf Oxalsäure-amid-anilidoxim in Äther (SEMPER, LICHTENSTADT, *A.* **400**, 330). — F: 224—225°.

Oxalsäure-dianilid, N.N'-Diphenyl-oxamid, Oxanilid $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 284)*. *B.* Aus Anilin und Oxalylchlorid in kaltem Äther oder aus Anilinhydrochlorid und Oxalylchlorid in siedendem Benzol (BORNWATER, *R.* **31**, 108). — Platten (aus Benzol oder Nitrobenzol). F: 254° (B.), 252—253° (FIGEE, *R.* **34**, 308). — Geschwindigkeit der Chlorierung bei Einw. von N.2.4-Trichlor-acetanilid und Salzsäure in Eisessig im Dunkeln bei 16°: ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1372. Erwärmt man Oxanilid mit dem 6-fachen Gewicht konz. Schwefelsäure im Wasserbad, bis eine Probe sich in Wasser klar löst, so entsteht Oxanilid-disulfonsäure-(4.4') *(Hptw. Bd. XIV, S. 703)* (WÜLFING, D. R. P. 65212; *Frdl.* **3**, 44; vgl. a. BECKMANN, KÖSTER, *A.* **274**, 16).

Oxalsäure-äthylester-anilidoxim $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 287)*. Zur Bildung nach JOVITSCHITSCH (*B.* **30**, 2428; **35**, 156) vgl. STEINKOPF, JÜRGENS, *J. pr.* [2] **83**, 464; SEMPER, LICHTENSTADT, *A.* **400**, 316. — Krystalle (aus Benzin). F: 108° (ST., J.), 107—108° (SE., L.). — Die äther. Lösung liefert bei längerem Schütteln mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak Oxalsäure-amid-anilidoxim (SE., L., *A.* **400**, 329). Die Lösung in Eisessig liefert bei Einw. von Salpetersäure die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4588) (SE., L., *A.* **400**, 320).

Oxalsäure-amid-anilidoxim, Oxamidsäure-anilidoxim $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. STEINKOPF, JÜRGENS, *J. pr.* [2] **83**, 455. — *B.* Aus Chlor-oximino-acetamid beim Schütteln mit Anilin in wäßr. Lösung (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **81**, 219; ST., J., *J. pr.* [2] **83**, 455). Durch längeres Schütteln einer äther. Lösung von Oxalsäure-äthylester-anilidoxim mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (SEMPER, LICHTENSTADT, *A.* **400**, 329). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 192° (SE., L.). F: 185° (ST.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln (SE., L.). Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und kaltem Wasser (ST.). — Zersetzt sich bei längerem Erwärmen mit Wasser (ST.). Bei Einw. von 2 Mol salpetriger Säure auf die Suspension in Äther entstehen Phenyloxamid (Hauptprodukt) und die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4588) (SE., L.; vgl. a. ST.). — Mit Eisenchlorid gibt die wäßr. Lösung eine blaue, die alkoh. Lösung eine braune Färbung (ST.). — $2C_8H_9O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (ST.).

Oxalsäure-nitril-anilidoxim, Cyanformanilidoxim $C_8H_7ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CN$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von 2 Mol Anilin auf eine wäßr. Lösung von Chlor-oximino-acetonitril unter Kühlung (STEINKOPF, JÜRGENS, *J. pr.* [2] **83**, 466). — Krystalle (aus Wasser). F: 138—139°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol. — Zersetzt sich bei längerem Erwärmen mit Wasser unter Bildung von Phenylisocyanid. Gibt mit Eisenchlorid in wäßriger oder alkoholischer Lösung eine blaugrüne Färbung.

Oxalsäure-bis-anilidoxim, Oxanilіddioxim $C_{14}H_{14}O_2N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH)-]_2$ bezw. desmotrope Formen *(S. 288)*. *B.* Durch Schütteln von Oxalsäure-bis-[oxyimid-chlorid] mit Anilin in wäßr. Lösung unter Kühlung (STEINKOPF, JÜRGENS, *J. pr.* [2] **83**, 468). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 215° (Zers.). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blaue, die alkoh. Lösung eine braune Färbung.

Monothiooxalsäure-S-p-tolylester-anilid, Thiooxanilsäure-S-p-tolylester $C_{15}H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Thiooxalsäure-S-p-tolylester-chlorid und Anilin in Äther (STOLLÉ, *B.* **47**, 1131). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137°. Schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

Oxalsäure-bis-methylanilid, N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-oxamid, N.N'-Dimethyl-oxanilid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ *(S. 290)*. *B.* Aus N-Methyl-carbanilsäure-chlorid bei Einw. von Natrium in Äther (ROUFFAER, cit. bei FIGEE, *R.* **34**, 309). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 110° (R.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in Äther und heißem Wasser (STOLLÉ, LUTHER, *J. pr.* [2] **90**, 276).

Oxalsäure-mono-diphenylamid, Diphenyloxamidsäure $C_{14}H_{11}O_3N = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot CO_2H$ *(S. 290)*. *B.* Durch Einw. von Wasser auf Diphenyloxamidsäure-chlorid (STOLLÉ, *B.* **46**, 3916). — Nadeln (aus Wasser). F: ca. 146° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Oxalsäure-äthylester-diphenylamid, Diphenyloxamidsäure-äthylester $C_{16}H_{15}O_3N$ = $(C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Alkohol auf Diphenyloxamidsäure-chlorid (STOLLÉ, *B.* **46**, 3916). — Plättchen (aus Alkohol). F: 87°. Leicht löslich in Äther und Benzol. — Wird durch verdünnte wäßrig-alkoholische Kalilauge zu Diphenyloxamidsäure verseift.

Oxalsäure-chlorid-diphenylamid, Diphenyloxamidsäure-chlorid $C_{14}H_{10}O_2NCl$ = $(C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Diphenylamin auf Oxalylchlorid (STOLLÉ, *B.* **46**, 3915). — Nadeln (aus Ligroin). F: 70°. — Liefert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 1-Phenyl-isatin (Syst. No. 3206) (ST.; ST., D. R. P. 281046; *C.* **1915** I, 71; *Frdl.* **12**, 254).

Oxalsäure-bis-diphenylamid, Tetraphenyloxamid $C_{26}H_{20}O_2N_2$ = $(C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol Diphenylamin auf 1 Mol Oxalylchlorid (STOLLÉ, *B.* **49**, 3916). — Plättchen (aus Alkohol). F: 169°. Kaum löslich in Äther, leicht in Benzol.

Oxalsäure-diphenylamid-nitril, Diphenyloxamidsäure-nitril $C_{14}H_{10}ON_2$ = $(C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CN$. *B.* Durch längere Einw. von überschüssigem Kaliumcyanid auf Diphenylcarbamidsäure-chlorid bei 180—200° (v. MEYER, NICOLAUS, *J. pr.* [2] **82**, 530). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 126°. Schwer löslich in Äther und Alkohol, leichter in Benzol und Ligroin. — Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge in Diphenylamin, Kohlensäure und Cyanwasserstoff gespalten. Die alkoh. Lösung liefert bei Einw. von Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Ammoniak Diphenyloxamidsäure-thioamid.

Oxalsäure-diphenylamid-amidoxim, Diphenyloxamidsäure-amidoxim $C_{14}H_{13}O_2N_3$ = $(C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen molekularer Mengen Diphenyloxamidsäure-nitril und Hydroxylamin in Alkohol auf 60—80° (v. MEYER, NICOLAUS, *J. pr.* [2] **82**, 531). — Nadeln. F: 222,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther, Benzol und Ligroin.

Monothiooxalsäure-amid-diphenylamid, Diphenyloxamidsäure-thioamid $C_{14}H_{12}ON_2S$ = $(C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Durch Behandeln von Oxalsäure-diphenylamid-nitril in Alkohol mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Ammoniak (v. MEYER, NICOLAUS, *J. pr.* [2] **82**, 531). — Nadeln. F: 220°.

Oxalsäure-bis-[N-acetyl-anilid], N.N'-Diacetyl-oxanilid $C_{18}H_{16}O_4N_2$ = $[C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CO-]_2$. *B.* Aus 1 Mol Oxalylchlorid und 2 Mol Acetanilid in siedendem Benzol (FIGEE, *R.* **34**, 298). — Nadeln (aus Alkohol). F: 208—209° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Benzol.

Oxalsäure-bis-[N-butyryl-anilid], N.N'-Dibutyryl-oxanilid $C_{22}H_{24}O_4N_2$ = $[C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO-]_2$. *B.* Durch Kochen von 1 Mol Oxalylchlorid und 2 Mol Buttersäureanilid in Benzol (BORNWATER, *R.* **35**, 127). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 156°.

Oxalsäure-bis-[N-benzoyl-anilid], N.N'-Dibenzoyl-oxanilid $C_{28}H_{20}O_4N_2$ = $[C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO-]_2$. *B.* Durch Kochen von 2 Mol Benzanilid mit 1 Mol Oxalylchlorid in Benzol (BORNWATER, *R.* **31**, 121; *C.* **1911** II, 441). Durch Schütteln von Benzoesäure-phenylimid-chlorid in Äther oder Ligroin mit wäßr. Kaliumoxalat-Lösung (MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* **48**, 390). — Prismen (aus Alkohol). F: 210° (B.), 212—213° (Zers.) (M., H., V.). — Geht beim Erhitzen auf 220—230° unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd in N.N'-Diphenyl-N-benzoyl-benzamidin über (M., H., V.).

Oxalsäure-nitril-[N.N'-diphenyl-amidin], N.N'-Diphenyl-cyanformamidin, Hydrocyancarbodiphenylimid $C_{14}H_{11}N_3$ = $C_6H_5\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CN$ *(S. 292)*. Liefert beim Erwärmen mit $AlCl_3$ in Benzol auf 30—35° das Hydrochlorid des Isatin-anils-(2) (Syst. No. 3206) (BAYER & Co., D. R. P. 277396; *C.* **1914** II, 675; *Frdl.* **12**, 258).

Malonsäure-monoanilid, N-Phenyl-malonamidsäure, Malonanilsäure $C_9H_9O_3N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 293)*. *B.* Beim Einleiten von Wasserdampf in eine Lösung von Malonanilsäure-äthylester und Natriumcarbonat in verd. Alkohol (CHATTAWAY, OLMSTED, *Soc.* **97**, 939).

Malonsäure-methylester-anilid, Malonanilsäure-methylester $C_{10}H_{11}O_3N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Malonsäure-methylester-chlorid und Anilin (STAUDINGER, BECKER, *B.* **50**, 1019). — Nadeln (aus Äther und Petroläther). F: 42—43°.

Malonsäure-äthylester-anilid, Malonanilsäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_3N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 293)*. *B.* Neben Malonanilid beim Kochen von 1,5 Mol Malonsäurediäthylester mit 1 Mol Anilin; bei Verwendung von mehr Malonsäurediäthylester wurde Malonanilsäure-äthylester in besserer Ausbeute, aber weniger reiner Form erhalten (CHATTAWAY, OLMSTED, *Soc.* **97**, 939).

Malonsäure-dianilid, N.N'-Diphenyl-malonamid, Malonanilid $C_{15}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 293)*. *B.* Zur Bildung aus Anilin und Malonsäurediäthylester vgl. CHATTAWAY, OLMSTED, *Soc.* **97**, 939. Durch Einw. von Kohlensuboxyd auf eine äther. Anilin-Lösung (OTT, *A.* **401**, 167).

Malonsäure-anilid-nitril, Malonanilsäurenitril, Cyanessigsäure-anilid, Cyanacetanilid $C_9H_8ON_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$ *(S. 294)*. *B.* Aus Cyanessigsäure-azid und überschüssigem Anilin in Äther (DARAPSKY, HILLERS, *J. pr.* [2] **92**, 314). — Das Natriumsalz liefert mit Acetylchlorid Acetylmalonsäure-anilid-nitril (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 969).

Brommalonsäure-methylester-anilid $C_{10}H_{10}O_3NBr$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Brommalonsäure-methylester-chlorid durch Einw. von Anilin (STAUDINGER, BECKER, *B.* **50**, 1019). — Krystalle (aus Methanol). F: 113—114°.

Brommalonsäure-äthylester-anilid $C_{11}H_{12}O_3NBr$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Brommalonsäure-äthylester-chlorid und Anilin (STAUDINGER, BECKER, *B.* **50**, 1023). — Nadeln (aus Alkohol). F: 94°.

Monothiomalonsäure-monoanilid, Thiomalonanilsäure $C_9H_9O_2NS$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 294)*. *B.* Durch Einw. von warmer Natronlauge auf Acetylmalonsäureäthylester-thioanilid (S. 280) (WORRALL, *Am. Soc.* **40**, 418).

Dithiomalonsäure-dianilid, Dithiomalonanilid $C_{15}H_{14}N_2S_2$ = $(C_6H_5\cdot NH\cdot CS)_2CH_2$ *(S. 294)*. *B.* Bei Einw. von Anilin auf Kohlensubsulfid in Benzol entsteht ein Produkt, das langsam in Dithiomalonsäure-dianilid übergeht (STOCK, PRAETORIUS, *B.* **45**, 3578; **47**, 137). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 150—151° (ST., P., *B.* **45**, 3578).

N-Benzoyl-malonsäure-monoanilid, N-Phenyl-N-benzoyl-malonamidsäure, N-Benzoyl-malonanilsäure $C_{16}H_{13}O_4N$ = $C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von Benzoesäure-phenylimid-chlorid in Äther oder Ligroin mit einer wäßr. Lösung von saurem malonsaurem Natrium (MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* **48**, 386). — Prismen (aus Benzol). F: 100—101° (Zers.).

Bernsteinsäure-äthylester-anilid, Succinanilsäure-äthylester $C_{12}H_{15}O_3N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Bernsteinsäure-äthylester-chlorid und Anilin in Äther (RUGGLI, *A.* **412**, 12). Durch Kochen von Succinanil (Syst. No. 3201) mit chlorwasserstoffhaltigem Alkohol (R., *A.* **412**, 13). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 56,5° bis 57,5°. Leicht löslich in Äther, Aceton und heißem Alkohol, schwer in Petroläther. — Geht bei ca. 220° in Succinanil über.

Bernsteinsäure-dianilid, N.N'-Diphenyl-succinamid, Succinanilid $C_{16}H_{16}O_2N_2$ = $[C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2-]_2$ *(S. 296)*. *B.* Zur Bildung aus Bernsteinsäure und Anilin bezw. Succinanilsäure und Anilin vgl. MORRELL, *Soc.* **105**, 2702. Durch Einw. von 4 Mol Anilin auf Bernsteinsäuredichlorid in kaltem Benzol (M., *Soc.* **105**, 1736). — F: 230° (M., *Soc.* **105**, 1736, 2703). Löst sich in ca. 35 Tln. siedendem Alkohol und ca. 460 Tln. Alkohol von 16°, fast unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (M., *Soc.* **105**, 2703).

Azidobernsteinsäure-dianilid $C_{16}H_{15}O_2N_5$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(N_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Azidobernsteinsäurediazid und Anilin in Äther (CURTIUS, HARTMANN, *B.* **45**, 1055). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 175°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

α.α'-Dibrom-bernsteinsäure-bis-methylanilid $C_{18}H_{18}O_2N_2Br_2$ = $[C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CHBr-]_2$ *(S. 297)*. Prismen (aus Alkohol). F: 214° (WARREN, GROSE, *Am. Soc.* **34**, 1610). Schwer löslich in Alkohol, löslich in heißem Chloroform.

α.α'-Dibrom-bernsteinsäure-bis-diphenylamid, α.α'-Dibrom-N.N.N'.N'-tetraphenyl-succinamid $C_{28}H_{22}O_2N_2Br_2$ = $[(C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CHBr-]_2$. *B.* Aus Fumarsäure-bis-diphenylamid und Brom in Chloroform (WARREN, GROSE, *Am. Soc.* **34**, 1612). — Nadeln (aus Eisessig). F: 231°. Schwer löslich in heißem Eisessig und heißem Chloroform, sehr schwer in heißem Alkohol und Aceton, unlöslich in Ligroin und Äther.

Bernsteinsäure-bis-[N-benzoyl-anilid], N.N'-Diphenyl-N.N'-dibenzoyl-succinamid, N.N'-Dibenzoyl-succinanilid $C_{30}H_{24}O_4N_2$ = $[C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Durch Schütteln von Benzoesäure-phenylimid-chlorid in Äther oder Ligroin mit einer wäßr. Lösung von bernsteinsaurem Natrium (MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* **48**, 386). — Prismen (aus Methanol). F: 146—147°.

Methylmalonsäure-monoanilid, Isobernsteinsäure-monoanilid $C_{10}H_{11}O_3N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 297)*. Blättchen (aus Wasser). F: 166° (unter Kohlensäure-Entwicklung und Bildung von Propionsäure-anilid) (WOLFF, *A.* **394**, 45). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Benzol.

Methylmalonsäure-methylester-anilid, Isobernsteinsäure-methylester-anilid $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) Methylmalonsäure-methylester-chlorid und Anilin (SCHROETER, *B.* **49**, 2740). — Krystalle (aus Äther oder Äther + Petroläther). F: 83—86°.

Methylmalonsäure-äthylester-anilid, Isobernsteinsäure-äthylester-anilid $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 297)*. *B.* Durch Erhitzen von α-Diazoacetessigsäureäthylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 260) mit der gleichen Menge Anilin bis zur Beendigung der Stickstoff-Entwicklung (WOLFF, *A.* **394**, 44). — Läßt sich mit warmer Natronlauge zu Isobernsteinsäuremonoanilid verseifen; dabei tritt Geruch nach Indol auf.

Methylmalonsäure-dianilid, Isobernsteinsäure-dianilid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot CH_3$ *(S. 297)*. *B.* Durch Erwärmen von Methylmalonsäurediazid mit überschüssigem Anilin in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 302). — F: 182°.

Brenzweinsäure-monoanilid vom Schmelzpunkt 159° $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Das im *Hptw.*, *S. 298* beschriebene Produkt ist nach MORRELL (*Soc.* **105**, 2700) das nicht ganz reine Brenzweinsäuremonoanilid vom Schmelzpunkt 159° gewesen. — Nadeln (aus Essigester). F: 159°. Sehr leicht löslich in Alkohol; löst sich in Chloroform bei 18° zu ca. 0,05%, in Wasser bei 15° zu 0,09%. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser.

Brenzweinsäure-monoanilid vom Schmelzpunkt 123° $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 159° bei Einw. von Anilin auf Brenzweinsäureanhydrid in Chloroform oder beim Erwärmen von Brenzweinsäureanil (Syst. No. 3201) mit verd. Natronlauge; Trennung vom höherschmelzenden Isomeren durch fraktionierte Fällung der alkal. Lösung durch Salzsäure und Krystallisation aus Chloroform (MORRELL, *Soc.* **105**, 2704). — Nadeln (aus Chloroform). F: 123°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester, leicht in siedendem Chloroform, ziemlich leicht in heißem Benzol, unlöslich in Petroläther. Löst sich in Chloroform bei 16° zu 1,6%, in Wasser bei 15° zu 1,2%. — Geht oberhalb des Schmelzpunktes in Brenzweinsäureanil über. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser.

Brenzweinsäure-dianilid, Methylbernsteinsäure-dianilid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4 Mol Anilin und 1 Mol Brenzweinsäuredichlorid in Benzol bei Zimmertemperatur (MORRELL, *Soc.* **105**, 1736). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200° (M., *Soc.* **105**, 1736). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in Wasser und Benzol (M., *Soc.* **105**, 2703).

Äthylmalonsäure-dianilid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot C_2H_5$ *(S. 298)*. *B.* Aus Äthylmalonsäurediazid und der berechneten Menge Anilin in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 312). — F: 217°.

Äthylmalonsäure-anilid-nitril, α-Cyan-buttersäure-anilid $C_{11}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CN$ *(S. 298)*. *B.* Durch Erhitzen von α-Cyan-buttersäureäthylester mit 2 Mol Anilin im Einschlußrohr auf 180° (HADLEY, *Am. Soc.* **34**, 927). — Krystalle (aus Wasser).

Dimethylmalonsäure-dianilid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von 4 Mol Anilin auf 1 Mol Dimethylmalonsäuredichlorid in Benzol (FREUND, FLEISCHER, *A.* **399**, 197 Anm. 3). — Spieße (aus Alkohol + Chloroform). F: 202,5—203°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und siedendem Chloroform.

Adipinsäure-äthylester-anilid $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Adipinsäure-äthylester-chlorid und Anilin in äther. Lösung (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] 7, 219). — Nadeln (aus Äther). F: 45°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Petroläther.

Adipinsäure-dianilid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2-]_2$ *(S. 298)*. *B.* Durch Einw. von Anilin auf Adipinsäurediazid in warmem Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 9). — Blättchen (aus Anilin). F: 234°.

β-Äthyl-glutarsäure-monoanilid $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 300)*.

S. 300, Zeile 19 v. u. statt „1 Mol.-Gew." lies „2 Mol.-Gew." und statt „2 Mol.-Gew." lies „1 Mol.-Gew.".

S. 300, Zeile 18 v. u. füge zu „—Krystalle (aus Benzol). F: 110°".

α.α-Dimethyl-glutarsäure-monoanilid $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ *(S. 300)*. F: 144,5° (KISHNER, Ж. **43**, 1215; *C.* **1911** I, 543).

Diäthylmalonsäure-dianilid $C_{19}H_{22}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Anilin auf Diäthylmalonylchlorid (FREUND, FLEISCHER, *A.* **373**, 306 Anm.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 216—217°.

Diäthylmalonsäure - anilid - nitril, Diäthylcyanessigsäure - anilid $C_{13}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CN$ *(S. 301)*. *B.* Aus Diäthylcyanessigsäureäthylester beim Kochen mit Anilin (HADLEY, *Am. Soc.* **34**, 927). — Nadeln (aus Alkohol). F: 217—218° [1]).

Trimethylbernsteinsäure-monoanilid $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ *(S. 301)*. F: 129—130° (LOCQUIN, *C. r.* **153**, 285).

Isoamylmalonsäure - dianilid $C_{20}H_{24}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch längere Einw. von etwas mehr als der berechneten Menge Anilin auf Isoamylmalonsäurediazid in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 306). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185°. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig.

Isoamylmalonsäure - anilid - nitril, Isoamylcyanessigsäure - anilid $C_{14}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_5H_{11})\cdot CN$. *B.* Man erhitzt Isoamylcyanessigsäure mit Phosphorpentachlorid und behandelt das entstandene Säurechlorid mit Anilin (HESSLER, *Am. Soc.* **38**, 913). — Nadeln (aus Alkohol). F: 102°.

Dipropylmalonsäure-dianilid $C_{21}H_{26}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C(CH_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Dipropylmalonsäuredichlorid und Anilin in Alkohol (FREUND, FLEISCHER, *A.* **399**, 230). — Säulen (aus Methanol). F: 168—168,5°.

α.α-Diäthyl-glutarsäure-monoanilid $C_{15}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α.α-Diäthyl-glutarsäureanhydrid und Anilin in Benzol (KISHNER, Ж. **43**, 1154; *C.* **1912** I, 1002). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 142°. — Geht bei kurzem Erhitzen bis zum Sieden in das Phenylimid der α.α-Diäthylglutarsäure (Syst. No. 3201) über.

α-Methyl-α'-isobutyl-glutarsäure-monoanilide $C_{16}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 304)*.

S. 304, Zeile 10 und 6 v. u. statt „Chem. N. **81**, *44" lies „Chem. N.* **82**, *44".*

α.α'-Dibutyl - bernsteinsäure - monoanilid (?) $C_{18}H_{27}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$ (?). *B.* Bei Einw. von Anilin auf das Anhydrid der α.α'-Dibutyl-bernsteinsäure (?) (Ergw. Bd. II, S. 297) (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] **26**, 280). — Krystalle. F: 154°.

Fumarsäure-monoanilid, Fumaranilsäure $C_{10}H_9O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ *(S. 305)*. 100 cm³ der bei Zimmertemperatur gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,036 g Fumaranilsäure (VAN DORP, MONTAGNE, *R.* **37**, 297 Anm.).

Fumarsäure-dianilid, Fumaranilid $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 305)*. Vgl. dazu VAN DORP, MONTAGNE, *R.* **37**, 296.

Chlorfumarsäure - dianilid $C_{16}H_{13}O_2N_2Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CCl:CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 305)*. F: 193° (OTT, *A.* **392**, 285).

Dibromfumarsäure-dianilid $C_{16}H_{12}O_2N_2Br_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CBr:CBr\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibromfumarsäuredichlorid und Anilin in Äther oder Benzol (OTT, *A.* **392**, 248, 282). — Krystalle (aus Alkohol). F: 279°.

Fumarsäure-bis-methylanilid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ *(S. 305)*. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 3 Mol Methylanilin mit 1 Mol Fumarsäure oder Maleinsäureanhydrid (WARREN, GROSE, *Am. Soc.* **34**, 1609). Aus Fumarsäuredichlorid und Methylanilin in Äther (W., G., *Am. Soc.* **34**, 1610). — F: 187—188°. Leicht löslich in Eisessig und Chloroform, ziemlich schwer in Benzol und Aceton, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin.

Fumarsäure-bis-diphenylamid, N.N'-Diphenyl-fumaranilid $C_{28}H_{22}O_2N_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$ *(S. 305)*. *B.* Aus 1 Mol Fumarsäure-dichlorid und 4 Mol Diphenylamin in Äther (WARREN, GROSE, *Am. Soc.* **34**, 1611). — Nadeln (aus Eisessig). F: 272—273°. Leicht löslich in heißem Chloroform, schwer in heißem Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther und Ligroin.

Fumarsäure-bis-[N-benzoyl-anilid], N.N'-Dibenzoyl-fumaranilid $C_{30}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln von Benzoesäure-phenylimid-chlorid in Äther oder Ligroin mit einer wäßr. Lösung von fumarsaurem Natrium (MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* **48**, 387). — Krystalle (aus Alkohol). F: 194° (Zers.).

[1]) Vgl. jedoch den abweichenden Schmelzpunkt im *Hptw.*

Maleinsäure-monoanilid, Maleinanilsäure $C_{10}H_9O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ *(S. 306)*. Vgl. dazu VAN DORP, MONTAGNE, *R.* 37, 295.

Chlormaleinsäure-dianilid $C_{16}H_{13}O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl:CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Chlormaleinsäuredichlorid (Syst. No. 2460) und Anilin in Äther oder Benzol (OTT, *A.* 392, 248, 282); Geschwindigkeit dieser Reaktion in Benzol bei ca. 20°: O., *A.* 392, 283. — Krystalle (aus Alkohol). F: 183°.

Dibrommaleinsäure-dianilid $C_{16}H_{12}O_2N_2Br_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr:CBr \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 306)*. *B.* Aus Dibrommaleinsäuredibromid (Syst. No. 2460) und Anilin in Benzol oder Äther (OTT, *A.* 392, 248, 282); Geschwindigkeit dieser Reaktion in Benzol bei ca. 20°: O., *A.* 392, 284. — Krystalle (aus Alkohol). F: 205°.

Maleinsäure-mono-diphenylamid, N-Phenyl-maleinanilsäure $C_{16}H_{13}O_3N = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. Die Konfiguration ist nicht sicher. — *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol Maleinsäureanhydrid mit 2 Mol Diphenylamin auf 100° (WARREN, GROSE, *Am. Soc.* 34, 1612). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130°.

Glutaconsäure-monoanilid, Glutaconanilsäure $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Existiert in 2 Formen. Das im *Hptw., S. 306* beschriebene Produkt ist identisch mit der niedrigerschmelzenden Form.

a) Niedrigerschmelzende Form. Zur Bildung aus Glutaconsäureanhydrid und Anilin vgl. BLAND, THORPE, *Soc.* 101, 864. — Krystalle (aus Benzol). F: 135°. — Geht bei 150° in die höherschmelzende Form über.

b) Höherschmelzende Form. *B.* Durch Erhitzen der niedrigerschmelzenden Form auf 150° (BLAND, THORPE, *Soc.* 101, 864). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Glutaconsäure mit 1 Mol Anilin auf 150° (BL., TH.). — Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 167°.

Glutaconsäure-dianilid, Glutaconanilid $C_{17}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Chlor-pyron-(2) und 3 Mol Anilin in Benzol (BLAND, THORPE, *Soc.* 101, 865). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 228°. Unlöslich in Alkali.

Itaconsäure-monoanilid, Itaconanilsäure $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$ *(S. 306)*. F: 162° (BLAND, THORPE, *Soc.* 101, 1496). — Gibt bei 175° Wasser ab.

α (oder γ)-Methyl-glutaconsäure-monoanilid $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_3H_3(CH_3) \cdot CO_2H$[1]). Außer der im *Hptw., S. 308* beschriebenen Form existieren nach THOLE, THORPE (*Soc.* 99, 2215) noch zwei andere Formen.

a) Bei 148° schmelzende Form. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge Anilin auf das bei 74,5° schmelzende α-Methyl-glutaconsäureanhydrid (Syst. No. 2476) in Benzol (THOLE, THORPE, *Soc.* 99, 2232). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in Sodalösung. — Lagert sich beim Erhitzen auf 150° in die isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 189° um.

b) Bei 189° schmelzende Form. *B.* Aus der bei 148° schmelzenden Form durch Erhitzen auf 150° (THOLE, THORPE, *Soc.* 99, 2232). Durch kurzes Erhitzen von beständiger α-Methyl-glutaconsäure mit 1 Mol Anilin auf 150° (TH., TH., *Soc.* 99, 2231; FEIST, bei TH., TH., *Soc.* 99, 2213; vgl. FEIST, POMME, *A.* 370, 71). — Nadeln (aus Essigester). F: 189°. Löslich in Sodalösung. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 195° unter Kohlendioxyd-Entwicklung und Bildung einer Verbindung $C_{11}H_{13}ON$ (?) [alkaliunlösliches Öl]. Liefert bei Einw. der berechneten Menge Kaliumpermanganat in Natriumbicarbonat-Lösung Malonsäure.

α (oder γ)-Methyl-glutaconsäure-dianilid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$[1]). *B.* Aus 6-Chlor-3(oder 5)-methyl-pyron-(2) (Syst. No. 2461) durch Einw. von überschüssigem Anilin in Benzol (THOLE, THORPE, *Soc.* 99, 2225). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 158°. Unlöslich in Alkalicarbonat-Lösungen.

β-Methyl-glutaconsäure-monoanilid $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 308)*. Nadeln (aus Benzol). F: 143° (BLAND, THORPE, *Soc.* 101, 867). — Geht beim Erhitzen auf 150° in β-Methyl-glutaconsäureanil (Syst. No. 3202) über.

Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-dianilid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_2C_4H_6$. *B.* Durch Einw. von Anilin auf Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-diazid in Äther bei Zimmertemperatur, schneller beim Kochen (CURTIUS, *J. pr.* [2] 94, 356). — Nadeln. F: 214—215° (unter Schwarzfärbung). Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig.

---

[1]) Zur Konstitution der Glutaconsäuren vgl. Ergw. Bd. II, S. 307 Anm. 1; ferner die nach dem Erscheinen des II. Bandes veröffentlichten Arbeiten von MC COMBS, PACKER, THORPE, *Soc.* 1931, 547; KON, NANJI, *Soc.* 1931, 560; 1932, 2426; KON, WATSON, *Soc.* 1932, 1, 2434; GIDVANI, KON, WRIGHT, *Soc.* 1932, 1027; GIDVANI, KON, *Soc.* 1932, 2443.

α (oder γ)-Äthyl-glutaconsäure-monoanilid $C_{13}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_3H_3(C_2H_5)\cdot CO_2H$[1]).

a) Bei 121° schmelzende Form. *B.* Durch Einw. von Anilin auf das in Natriumbicarbonat-Lösung lösliche Anhydrid der α(oder γ)-Äthyl-glutaconsäure (Syst. No. 2476) in Benzol (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 2232). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 121°. Löslich in Benzol. — Geht auf dem Wasserbad langsam, schneller beim Erhitzen auf 150° in die isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 170° über.

b) Bei 149° schmelzende Form. *B.* Man behandelt das in Natriumbicarbonat-Lösung unlösliche α(oder γ)-Äthyl-glutaconsäureanhydrid (Syst. No. 2476) mit Anilin in Benzol (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 2233). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 149°.

c) Bei 170° schmelzende Form. *B.* Durch Erhitzen der bei 121° schmelzenden Form auf 150° (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 2233). Durch Erhitzen der bei 133—134° schmelzenden α(oder γ)-Äthyl-glutaconsäure mit 1 Mol Anilin auf 150° (TH., TH., *Soc.* **99**, 2231). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 170°. Entwickelt bei 180° Kohlensäure. Unlöslich in Benzol, löslich in Sodalösung.

α.β-Dimethyl-glutaconsäure-monoanilid $C_{13}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_3H_2(CH_3)_2\cdot CO_2H$ *(S. 309)*. Zur Konstitution der zugrundeliegenden Säure vgl. KON, WATSON, *Soc.* **1932**, 2. — *B.* Aus dem Acetat der Enolform des α.β-Dimethyl-glutaconsäureanhydrids (Syst. No. 2508) durch Einw. von überschüssigem Anilin in Benzol (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 2235). — F: 139°. — Geht beim Erhitzen auf 150° in α.β-Dimethyl-glutaconsäure-anil (Syst. No. 3202) über.

α.γ-Dimethyl-glutaconsäure-monoanilid $C_{13}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3):CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von etwas mehr als 1 Mol Anilin auf das ölige Anhydrid der α.γ-Dimethyl-glutaconsäure in Benzol; entsteht neben dem Dianilid (?) unter gleichen Bedingungen aus dem bei 75° schmelzenden Anhydrid der α.γ-Dimethyl-glutaconsäure (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 2238). Durch Erwärmen des bei 112° schmelzenden α.γ-Dimethyl-glutaconsäure-anils (Syst. No. 3202) in neutraler Lösung auf dem Wasserbad (TH., TH., *Soc.* **99**, 2239). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 165—166°. — Liefert beim Erhitzen auf 150° α.γ-Dimethyl-glutaconsäure-anil vom Schmelzpunkt 112°.

α.γ-Dimethyl-glutaconsäure-dianilid (?) $C_{19}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (?). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 195° (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 2238).

Dianilid der rechtsdrehenden trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) $C_{19}H_{20}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C_5H_8$. *B.* Durch Erhitzen von rechtsdrehender trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) mit Thionylchlorid im Einschlußrohr auf dem Wasserbad und Behandeln des entstandenen Säurechlorids mit überschüssigem Anilin in Benzol (GOLDSWORTHY, PERKIN, *Soc.* **105**, 2642). — Nadeln (aus Methanol). F: 245—247° (unkorr.). $[\alpha]_D$: +110,1° (in Aceton; c = 0,85).

1.1-Dimethyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-monoanilid, Caronsäure-monoanilid $C_{13}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_3H_2(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Anilin auf Caronsäureanhydrid (Syst. No. 2476) in Benzol (LOCQUIN, *Bl.* [4] **15**, 750). — Krystalle (aus Alkohol). Erweicht bei 150—160°, F: ca. 205° (auf Quecksilber). Unlöslich in Wasser und Äther. — Geht beim Erhitzen auf 180—190° in Caronsäure-anil (Syst. No. 3202) über.

Cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(3)-dianilid („Homonorcamphersäure-dianilid") $C_{20}H_{22}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C_6H_{10}$. *B.* Man behandelt Cyclopentancarbonsäure-(1)-essigsäure-(3) mit Phosphorpentachlorid und setzt das entstandene Säurechlorid mit Anilin um (HINTIKKA, KOMPPA, *C.* **1918** II, 370). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 195—198,5°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform.

α.β.γ-Trimethyl-glutaconsäure-monoanilid $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3):C(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3):C(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge Anilin auf das ölige oder auf das bei 119° schmelzende Anhydrid der α.β.γ-Trimethyl-glutaconsäure in Benzol (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 2240). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 151°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol. — Liefert beim Erhitzen auf 150° das bei 103° schmelzende Anil der α.β.γ-Trimethyl-glutaconsäure.

Cyclopentan-diessigsäure-(1.1)-monoanilid $C_{15}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_5H_8\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Cyclopentan-diessigsäure-(1.1)-anhydrid mit Anilin in Benzol (KON, THORPE, *Soc.* **115**, 701). — Blättchen (aus Alkohol). F: 118°.

---

1) Vgl. Anm. 1 auf S. 212.

1.1-Dimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.4)-monoanilid, Apofenchocamphersäure-monoanilid $C_{15}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC\langle^{CH_2\cdot C(CH_3)_2}_{CH_2\cdot CH\cdot CO_2H}$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC\langle^{C(CH_3)_2\cdot CH_2}_{CH_2 — CH\cdot CO_2H}$.

a) Höherschmelzende Form, cis-Apofenchocamphersäure-monoanilid. *B.* Durch Kochen von cis-Apofenchocamphersäure mit überschüssigem Anilin in einer Wasserstoff-Atmosphäre (Nametkin, Chuchrikowa, Ж. 49, 427; *A.* 438, 200). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 155—157°.

b) Niedrigerschmelzende Form, trans-Apofenchocamphersäure-monoanilid. *B.* Durch Kochen von trans-Apofenchocamphersäure mit überschüssigem Anilin in einer Wasserstoff-Atmosphäre (Nametkin, Chuchrikowa, Ж. 49, 428; *A.* 438, 201). — Krystalle (aus Benzol). F: 138—142°.

1.1-Dimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.4)-dianilid, Apofenchocamphersäure-dianilid $C_{21}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC\langle^{CH_2\cdot C(CH_3)_2}_{CH_2\cdot CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5}$.

a) Niedrigerschmelzende Form, cis-Apofenchocamphersäure-dianilid. *B.* Man setzt cis-Apofenchocamphersäure mit Phosphorpentachlorid um und behandelt das Reaktionsprodukt mit Anilin in äther. Lösung (Nametkin, Chuchrikowa, Ж. 49, 427; *A.* 438, 200). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 148—150°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

b) Höherschmelzende Form, trans-Apofenchocamphersäure-dianilid. *B.* Man setzt trans-Apofenchocamphersäure mit Phosphorpentachlorid um und behandelt das Reaktionsprodukt mit Anilin in Äther (Nametkin, Chuchrikowa, Ж. 49, 428; *A.* 438, 201). — Krystalle (aus 95%igem Alkohol). F: 215—216°.

Cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-monoanilid $C_{16}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-anhydrid mit Anilin in Benzol (Thole, Thorpe, *Soc.* 99, 446). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 146°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol.

Dianilid der inakt. Camphencamphersäure $C_{22}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot HC\langle^{CH_2\cdot CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5}_{CH_2\cdot CH_2}$.

a) Dianilid der inakt. Camphencamphersäure vom Schmelzpunkt 136°, „dl-cis-Camphensäure-dianilid" (*S. 310*). *B.* Aus dem Dichlorid der „dl-cis-Camphensäure" (Ergw. Bd. IX, S. 323) und Anilin in Äther (Aschan, *A.* 383, 62). — F: 212°.

b) Dianilid der inakt. Camphencamphersäure vom Schmelzpunkt 122—123°, „dl-trans-Camphensäure-dianilid". *B.* Analog der „cis-Form". — Prismen (aus Essigsäure). F: 165° (Aschan, *A.* 383, 62).

Homoapocamphersäure-dianilid, Pinophansäure-dianilid $C_{22}H_{26}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C — CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_5) \\ H_2C\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5) \end{matrix} \rangle C(CH_3)_2$. *B.* Man behandelt Homoapocamphersäure mit Phosphorpentachlorid und setzt das entstandene Säurechlorid mit Anilin um (Komppa, *B.* 44, 1541). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194—195°. Schwer löslich in Wasser, Benzol und Ligroin, leicht in Aceton.

[d-Camphersäure]-β-anilid-α-nitril, α-Camphernitrilsäure-anilid, Cyanlauronsäureanilid $C_{16}H_{20}ON_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO\cdot NH\cdot C_6H_5) \\ H_2C — CH(CN) \end{matrix} \rangle C(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Camphernitrilsäurechlorid und der gleichen Gewichtsmenge Anilin in Benzol (Borsche, Sander, *B.* 48, 118). Durch Erhitzen von α-Camphernitrilsäure mit 1 Mol Phenylisocyanat auf ca. 160° (Haller, Minguin, *C. r.* 123, 217). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198° (B., S.), 197° (H., M.). $[\alpha]_D$: +62,6° (H., M.).

l-cis-Isofenchocamphersäure-dianilid $C_{22}H_{26}O_2N_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2C\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot HC\cdot CH_2 \end{matrix} \rangle C(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus l-cis-Isofenchocamphersäure-dichlorid und Anilin in Äther (Sandelin, *A.* 396, 304). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 184° bis 185°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol, löslich in Äther, Chloroform und Aceton, unlöslich in Wasser und Petroläther. $[\alpha]_D^{18}$: —26,5° (in Alkohol; p = 2,6).

d-cis-Isofenchocamphersäure-dianilid $C_{22}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_8H_{14} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Tafeln (aus verd. Alkohol) (SANDELIN, *A*. **396**, 313). Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol, schwer in Wasser, Petroläther und Äther. $[\alpha]_D^{16,5}$: $+26,3^0$ (in Alkohol; p = 2,4).

dl-cis-Isofenchocamphersäure-α-anilid $C_{16}H_{21}O_3N$ = $\begin{matrix}(CH_3)_2C \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot HC \cdot CH_2\end{matrix}>C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B*. Das Anilinsalz entsteht bei der Einw. von 2 Mol Anilin auf dl-cis-Isofenchocamphersäureanhydrid (Syst. No. 2476) in siedendem Alkohol (ASCHAN, *A*. **387**, 54). — Nadeln. F: 191—192°.

dl-cis-Isofenchocamphersäure-dianilid $C_{22}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_8H_{14} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B*. Aus dem nicht näher beschriebenen dl-cis-Isofenchocamphersäuredichlorid und Anilin in Äther (SANDELIN, *A*. **396**, 318). — Nadeln (aus Benzol). F: 142—144°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

l-trans-Isofenchocamphersäure-dianilid $C_{22}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_8H_{14} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 190—191° (SANDELIN, *A*. **396**, 325). Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther. $[\alpha]_D^{15}$: $+20,7^0$ (in Alkohol; p = 7,7).

d-trans-Isofenchocamphersäure-dianilid $C_{22}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_8H_{14} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 190—191° (SANDELIN, *A*. **396**, 330). Leicht löslich in Essigester und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther. $[\alpha]_D^{17}$: $-20,3^0$ (in Alkohol; p = 8,0).

dl-trans-Isofenchocamphersäure-dianilid $C_{22}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_8H_{14} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 185—187° (SANDELIN, *A*. **396**, 333). Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther.

3-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-monoanilid $C_{17}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B*. Aus 3-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-anhydrid (Syst. No. 2476) und Anilin in Benzol (THORPE, WOOD, *Soc*. **103**, 1598). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 172°.

4-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-monoanilid $C_{17}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B*. Aus 4-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-anhydrid (Syst. No. 2476) und Anilin in Benzol (THORPE, WOOD, *Soc*. **103**, 1595). — Nadeln (aus Methanol). F: 184°.

2.4-Dimethyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-monoanilid $C_{18}H_{25}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_8(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B*. Aus 2.4-Dimethyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-anhydrid (Syst. No. 2476) und Anilin in Benzol (KON, THORPE, *Soc*. **115**, 696). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 151°.

cis-1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-monoanilid $C_{16}H_{19}O_3N$ = $\begin{matrix}C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot HC \\ HO_2C \cdot HC\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2\end{matrix}>CH_2$. *B*. Durch Behandeln von 1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid (Syst. No. 2477) mit Anilin in Benzol (BEESLEY, INGOLD, THORPE, *Soc*. **107**, 1098). — Nadeln (aus Alkohol). F: 207° (Zers.). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-anil (Syst. No. 3203) über.

trans-1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-dianilid $C_{22}H_{24}O_2N_2$ = $\begin{matrix}C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot HC \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot HC\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2\end{matrix}>CH_2$. *B*. Durch Erhitzen von trans-1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) mit überschüssigem Anilin auf 200° (BEESLEY, INGOLD, THORPE, *Soc*. **107**, 1097). — Nadeln (aus Alkohol). F: 292°.

Phthalsäure-monoanilid, N-Phenyl-phthalamidsäure, Phthalanilsäure $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 311)*. *B*. Bei nicht zu langem Erhitzen von Phenylharnstoff mit Phthalsäureanhydrid (TINGLE, BRENTON, *Am. Soc*. **32**, 116).

3.6-Dichlor-phthalsäure-monoanilid $C_{14}H_9O_3NCl_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$. *B*. Eine Benzollösung von 1 Mol 3.6-Dichlor-phthalsäure-anhydrid und 2 Mol Anilin wird mit Kalilauge (1 Mol) gekocht und geschüttelt (TINGLE, BATES, *Am. Soc*. **32**, 1324). — Hellbraunes Pulver (aus Benzol + Gasolin). F: 165°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Äther

und Alkohol. — Geht in siedendem 50%igem Alkohol zum Teil in 3.6-Dichlor-phthalsäure-anil über; bleibt beim Erhitzen in Benzol auf dem Wasserbad, auch bei Zusatz von Anilin, unverändert.

Tetrachlor-phthalsäure-monoanilid $C_{14}H_7O_3NCl_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid und Anilin in Benzol (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **32**, 1325). Durch Kochen von Tetrachlorphthalsäure-anil mit ziemlich konz. Kalilauge (T., B.). — Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Aceton, Äther und Essigester. — Geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller beim Erhitzen in Tetrachlorphthalsäureanil über, ebenso beim Kochen mit 50%igem Alkohol. Bleibt bei ½-stdg. Kochen mit Benzol, auch bei Zusatz von Anilin, unverändert. — Das Kaliumsalz, ebenso das Natriumsalz ist seifenähnlich. Ihre wäßr. Lösungen sind kolloidal und schäumen. — $C_{14}H_7O_3NCl_4 + C_6H_5\cdot NH_2$. Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 271—273° (korr.; bei schnellem Erhitzen) (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 206). Löslich in ca. 10 Tln. siedendem Alkohol, unlöslich in Benzol. Löst sich sehr leicht in Essigsäure unter Bildung von Tetrachlorphthalsäure-anil.

[3-Nitro-phthalsäure]-monoanilid $C_{14}H_{10}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$ *(S. 312). B.* Beim Erwärmen von [3-Nitro-phthalsäure]-anil (Syst. No. 3220) mit Kalilauge (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **32**, 1327). — Krystalle (aus Essigester). F: 181°. — Bleibt bei kurzem Erwärmen mit 50%igem Alkohol oder Chinolin auf dem Wasserbad unverändert. Geht bei längerem Erwärmen mit Anilin und 50%igem Alkohol quantitativ in das bei 233—234° schmelzende [3-Nitro-phthalsäure]-dianilid über; diese Verbindung entsteht ebenfalls, aber in geringer Menge, beim Erwärmen mit p-Toluidin in 50%igem Alkohol.

[3-Nitro-phthalsäure]-dianilid $C_{20}H_{15}O_4N_3 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2C_6H_3(NO_2)$. Das im *Hptw., S. 312* beschriebene Produkt ist wahrscheinlich mit der hier aufgeführten Verbindung isomer (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **32**, 1327). — *B.* Durch mehrstündiges Kochen von [3-Nitro-phthalsäure]-monoanilid mit Anilin in 50%igem Alkohol (T., B.). — Krystalle. F: 233—234°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Äther und Aceton, schwer löslich in Benzol und Toluol. — Ist gegen siedende Kalilauge, ebenso gegen siedende Salzsäure, beständig.

[4-Nitro-phthalsäure]-monoanilid $C_{14}H_{10}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$ *(S. 312). B.* Durch Erwärmen von [4-Nitro-phthalsäure]-anil (Syst. No. 3220) mit Kalilauge (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **32**, 1328). Durch Einw. von Anilin auf 4-Nitro-phthalsäureanhydrid in Benzol (T., B.). — Krystalle (aus Essigester). F: 192°. — Geht beim Erwärmen mit 50%igem Alkohol auf dem Wasserbad teilweise in [4-Nitro-phthalsäure]-anil über, ebenso beim Erwärmen mit 50%igem Alkohol und Chinolin oder Anilin. Im letzten Fall entsteht außerdem eine Verbindung vom Schmelzpunkt 199—200° (vielleicht [4-Nitro-phthalsäure]-dianilid).

Phenylmalonsäure-methylester-anilid $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylketen-carbonsäure-methylester und Anilin in Äther (STAUDINGER, HIRZEL, *B.* **50**, 1031). — F: 109°.

Benzylmalonsäure-dianilid $C_{22}H_{20}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt Benzylmalonsäure-diazid mit Anilin in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 328). — Krystalle (aus Alkohol). F: 217°.

[3-Methyl-benzyl]-malonsäure-dianilid, m-Xylylmalonsäure-dianilid $C_{23}H_{22}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 315). B.* Durch Aufbewahren einer Lösung von 1 Mol m-Xylylmalonsäure-diazid und etwas mehr als 4 Mol Anilin in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 335). — Blätter (aus Alkohol). F: 193°.

β-Phenyl-glutaconsäure-monoanilid $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2H$ *(S. 315).* Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 174° (BLAND, THORPE, *Soc.* **101**, 870). Leicht löslich in Aceton. — Geht beim Erhitzen auf 150° in β-Phenyl-glutaconsäure-anil (Syst. No. 3222) über.

α(oder γ)-Benzyl-glutaconsäure-monoanilid $C_{18}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_3H_3(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ [1]).

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus α(oder γ)-Benzyl-glutaconsäureanhydrid (Syst. No. 2480) und Anilin in Benzol (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 2233). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 143°. — Lagert sich bei 150° in die höherschmelzende Form um. Scheidet beim Behandeln mit konz. Natronlauge ein öliges Natriumsalz ab, das auf Zusatz von Wasser in Lösung geht.

---

[1]) Siehe die Anm. auf S. 212.

b) **Höherschmelzende Form.** *B.* Durch Erhitzen der niedrigerschmelzenden Form auf 150° (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 2233). Durch Erhitzen von höherschmelzender α(oder γ)-Benzyl-glutaconsäure mit 1 Mol Anilin auf 150° (TH., TH., *Soc.* **99**, 2232). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 175°. Zersetzt sich bei 190° unter Kohlendioxyd-Entwicklung.

α(oder γ)-Methyl-β-phenyl-glutaconsäure-monoanilid $C_{18}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_3H_2(CH_3)(C_6H_5) \cdot CO_2H$ [1]). *B.* Durch Einw. von Anilin auf α(oder γ)-Methyl-β-phenyl-glutaconsäureanhydrid (Syst. No. 2480) in Benzol (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1577). — Prismen (aus Benzol). F: 143°. — Geht beim Erhitzen auf 160° in α(oder γ)-Methyl-β-phenyl-glutaconsäure-anil (Syst. No. 3222) über.

β-Methyl-γ-benzyl-glutaconsäure-monoanilid $C_{19}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5){:}C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3){:}C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Methyl-γ-benzyl-glutaconsäureanhydrid (Syst. No. 2480) und Anilin in Benzol (BLAND, THORPE, *Soc.* **101**, 1746). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 149°. Leicht löslich in Äther. — Geht bei 160° in β-Methyl-γ-benzyl-glutaconsäure-anil (Syst. No. 3222) über.

β-Methyl-γ-benzyl-glutaconsäure-dianilid $C_{25}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5){:}C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Chlor-4-methyl-3-benzyl-pyron-(2) und Anilin in Benzol (BLAND, THORPE, *Soc.* **101**, 1747). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in Äther und Benzol.

Diphenylmalonsäure-dianilid $C_{27}H_{22}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_2C(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Anilin auf das Dichlorid oder Dibromid der Diphenylmalonsäure (STAUDINGER, GÖHRING, SCHÖLLER, *B.* **47**, 43). Durch Erhitzen von Diphenylmalonsäure-anil (Syst. No. 3225) mit überschüssigem Anilin auf 200° (ST., G., SCH., *B.* **47**, 46). — Krystalle (aus Alkohol). F: 187—188°.

dl-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-monoanilid $C_{22}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. Das im *Hptw., S. 315* beschriebene Produkt ist nach WREN, WILLIAMS (*Soc.* **113**, 834) wahrscheinlich meso-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-monoanilid. — *B.* Aus dl-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäureanhydrid und Anilin in Benzol (WREN, WILLIAMS, *Soc.* **113**, 837). — Prismen (aus Alkohol). F: 173—175° (Gasentwicklung), erstarrt bei etwas höherer Temperatur und schmilzt dann bei 227°. Leicht löslich in heißem Benzol, heißem Alkohol, kaltem Äther und kaltem Aceton, löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. — Geht beim Erhitzen auf 230° oder beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure in dl-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-anil (Syst. No. 3225) über.

Dibenzylmalonsäure-dianilid $C_{29}H_{26}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_2C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Dibenzylmalonsäure-dichlorid und Anilin (LEUCHS, RADULESCU, *B.* **45**, 195). — Nadeln (aus Alkohol). F: 196—197°.

α.α; α'.α'-Bis-diphenylen-bernsteinsäure-dianilid, Difluorenyl-(9.9')-dicarbonsäure-(9.9')-dianilid $C_{40}H_{28}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)<\!\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von α.α;α'.α'-Bis-diphenylen-bernsteinsäure-dichlorid mit überschüssigem Anilin auf 150° (STOLLÉ, WOLF, *B.* **46**, 2251). — Krystallpulver (aus Eisessig). F: 250°. Löslich in heißem Alkohol und heißem Eisessig.

Methan-tricarbonsäure-diäthylester-anilid $C_{14}H_{17}O_5N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 316)*. *B.* Aus Keten-dicarbonsäure-diäthylester und Anilin (STAUDINGER, HIRZEL, *B.* **50**, 1033).

Äthan-tricarbonsäure-(1.1.2)-trianilid $C_{23}H_{21}O_3N_3 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Anilin auf Äthan-tricarbonsäure-(1.1.2)-triazid in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 380). — Flocken (aus verd. Alkohol). F: 223—224°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser, Ligroin und Benzol.

Äthan-α.α.α-triessigsäure-trianilid $C_{26}H_{27}O_3N_3 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_3C \cdot CH_3$. *B.* Neben Äthan-α.α.α-triessigsäure-anilid-anil (Syst. No. 3367) beim Erhitzen von 1 Mol Äthan-α.α.α-triessigsäure mit 3 Mol Anilin auf 180° (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1584). — Nadeln (aus Alkohol). F: 197°. Unlöslich in Benzol und Äther.

α-Propylen-α.β.γ-tricarbonsäure-γ-anilid, Aconitsäure-monoanilid $C_{12}H_{11}O_5N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H){:}CH \cdot CO_2H$ *(S. 318)*. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Anilin auf das bei 76° schmelzende Aconitsäureanhydrid (Syst. No. 2620) in Äther (BERTRAM, *B.* **38**,

1615; vgl. BLAND, THORPE, *Soc.* **101**, 1496) oder auf das bei 135° schmelzende Aconitsäure-anhydrid in Essigester (BL., TH.). — Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 170° (Zers.) (BL., TH.).

Trianilid der höherschmelzenden Cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.3) $C_{25}H_{23}O_3N_3 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_3C_4H_5$. *B.* Man erhitzt höherschmelzende Cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.3) mit Thionylchlorid im Einschlußrohr auf 100° und setzt das entstandene Säurechlorid mit überschüssigem Anilin in Benzol um (GOLDSWORTHY, PERKIN, *Soc.* **105**, 2671). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol + Aceton). F: 252°.

Trimesinsäure-trianilid $C_{27}H_{21}O_3N_3 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_3C_6H_3$. *B.* Durch längeres Erwärmen von Trimesinsäuretriazid mit Anilin (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 89). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 118—120° (Zers.).

Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraanilid $C_{30}H_{26}O_4N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_2CH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Behandeln von Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraazid mit Anilin in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 368). — Krystalle. F: 240—242°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Äther.

Pentan-tetracarbonsäure-(1.1.5.5)-tetraanilid $C_{33}H_{32}O_4N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_2CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol Pentan-tetracarbonsäure-(1.1.5.5)-tetraazid und 8 Mol Anilin in siedendem Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 347). — Nadeln (aus Eisessig). F: 285°. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin, schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in heißem Eisessig, sehr leicht in heißem Anilin.

Kupplungsprodukte aus Anilin und Kohlensäure.

a) Carbanilsäure.

Phenylcarbamidsäure, Carbanilsäure, Anilinoameisensaure $C_7H_7O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2H$ *(S. 319)*. *B.* Das Kaliumsalz entsteht, wenn man in Anilin bei gewöhnlicher Temperatur Kohlendioxyd einleitet und portionsweise kleine Mengen Kalium hinzugibt (KOPETSCHNI, *B.* **47**, 2989). Das Natriumsalz entsteht in unreiner Form aus Anilin, Kohlendioxyd und Natrium unter Druck bei 220—240° (K.). — Bei der Einw. von Alkyljodiden auf carbanilsaure Salze erhält man Kohlendioxyd und Alkylaniline (MOHR, *J. pr.* [2] **73**, 184; K., *B.* **47**, 2988, 2990). — Natriumsalz. Liefert beim Erhitzen im indifferenten Gasstrom auf 250—260° Anilin, Natriumcarbonat sowie wenig Diphenylharnstoff und Phenylcarbylamin (K.). — $KC_7H_6O_2N$. Sehr leicht löslich in Wasser. Verhalten beim Erhitzen in CO_2-Atmosphäre: K. Zerfällt in wäßr. Lösung unter Abscheidung von Anilin (K.).

b) Derivate der Carbanilsäure, die lediglich durch funktionelle Veränderung der CO_2H-Gruppe entstanden sind.

α) Kupplungsprodukte aus Carbanilsäure und acyclischen sowie isocyclischen Monooxy-Verbindungen.

Carbanilsäureäthylester, Phenylurethan $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 320)*. *B.* Bei der Reduktion von N-Carbäthoxy-N-phenyl-hydroxylamin mit Zinkstaub in siedendem Eisessig (BAMBERGER, *B.* **52**, 1121). — Ist monotrop dimorph (SCHAUM, SCHAELING, KLAUSING, *A.* **411**, 193). Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform, Benzol, Alkohol, Äther und Aceton: MELDRUM, TURNER, *Soc.* **97**, 1609. — Die Natriumverbindung liefert mit Oxalsäure-äthylester-chlorid in Äther N-Äthoxalyl-carbanilsäureäthylester (DIELS, NAWIASKY, *B.* **37**, 3683). Bei der Einw. von Oxalsäuredichlorid in siedendem Benzol und nachfolgenden Behandlung mit feuchter Luft erhält man N-Phenyl-N-carbäthoxy-oxamidsäure (FIGEE, *R.* **34**, 304). — Physiologisches und pharmakologisches Verhalten: A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 431; vgl. a. FROMHERZ, *Ar. Pth.* **76**, 257.

Carbanilsäure-[β.γ-dichlor-propylester] $C_{10}H_{11}O_2NCl_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ *(S. 321)*. *B.* Aus Phenylisocyanat und β.γ-Dichlor-propylalkohol bei 90° (JOHNSON, LANGLEY, *Am.* **44**, 360).

Carbanilsäure-[γ-chlor-β-brom-propylester] $C_{10}H_{11}O_2NClBr = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Cl$. Krystalle (aus Petroläther). F: 75—76° (JOHNSON, LANGLEY, *Am.* **44**, 359). — Gibt beim Kochen mit Kalilauge 4-Chlormethyl-3-phenyl-oxazolidon-(2).

Carbanilsäure-[β-chlor-γ-brom-propylester] $C_{10}H_{11}O_2NClBr = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Br$. Krystalle (aus Ligroin). F: 73° (JOHNSON, LANGLEY, *Am.* **44**, 358). Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Carbanilsäure - [β.γ - dibrom - propylester] $C_{10}H_{11}O_2NBr_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. F: ca. 77—79° (JOHNSON, LANGLEY, *Am.* **44**, 360), 83—84° (PARISELLE, *A. ch.* [8] **24**, 386). Sehr leicht löslich in Äther, unlöslich in Petroläther (J., L.).

Carbanilsäure - [β.β' - dichlor - isopropylester] $C_{10}H_{11}O_2NCl_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_2Cl)_2$ *(S. 321). B.* Aus Phenylisocyanat und α-Dichlorhydrin bei 100° (JOHNSON, LANGLEY, *Am.* **44**, 357). — Nädelchen (aus Petroläther). F: 73°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Carbanilsäureester des inakt. β'-Chlor-β-brom-isopropylalkohols $C_{10}H_{11}O_2NClBr = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_2Cl)\cdot CH_2Br$. Nadeln (aus Petroläther). F: 73° (JOHNSON, LANGLEY, *Am.* **44**, 358). Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Gibt beim Erwärmen mit Kalilauge auf 100° 5-Chlormethyl-3-phenyl-oxazolidon-(2).

Carbanilsäure - [β.β' - dibrom - isopropylester] $C_{10}H_{11}O_2NBr_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_2Br)_2$. Krystalle (aus Äther). F: 73° (JOHNSON, LANGLEY, *Am.* **44**, 360), 80—81° (PARISELLE, *A. ch.* [8] **24**, 386). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin (J., L.).

Carbanilsäurebutylester $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ *(S. 321).* F: 61° (FOURNIER, *Bl.* [4] **7**, 26).

Carbanilsäure - [γ.δ - dibrom - butylester] $C_{11}H_{13}O_2NBr_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. Krystalle. F: 70—71° (PARISELLE, *A. ch.* [8] **24**, 356).

Carbanilsäureisobutylester $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 321).* F: 85,5—86° (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] **26**, 270).

Carbanilsäure-n-amylester $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. Tafeln (aus Petroläther). F: 46° (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] **25**, 261). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther.

Carbanilsäureester des 1.2-Dibrom-pentanols-(3) $C_{12}H_{15}O_2NBr_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. F: 92—93° (LESPIEAU, *C. r.* **152**, 881).

Carbanilsäure-tert.-amylester $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_2H_5$ *(S. 321). B.* Aus Chlorameisensäure-tert.-amylester und Anilin in Äther (MERCK, D. R. P. 254472; *C.* **1913 I**, 346; *Frdl.* **11**, 948). — F: 44—47°. Kp_9: 146°.

Carbanilsäureisoamylester $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 321)* (Derivat des individuellen Isobutylcarbinols). F: 56,6° (korr.) (LEVENE, ALLEN, *J. biol. Chem.* **27**, 440).

Carbanilsäureester des tert. - Butyl - carbinols $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_3$. Krystalle (aus Ligroin). F: 114° (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 339).

Carbanilsäureester des individuellen 2 - Methyl - pentanols - (5) $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 48° (korr.) (LEVENE, ALLEN, *J. biol. Chem.* **27**, 451).

Carbanilsäure-[β.β-dimethyl-butylester] $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 65—66° (FAWORSKI, Ж. **50**, 57; *C.* **1923 III**, 667).

Carbanilsäureester des inakt. Methyl - tert. - butyl - carbinols $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_3$. Krystalle (aus Ligroin). F: 79° (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 350), 76—77° (DELACRE, *Bl.* [4] **1**, 460).

Carbanilsäure - [β.γ - dimethyl - butylester] $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. F: 28—29° (GORSKI, Ж. **45**, 169; *C.* **1913 I**, 2022).

Carbanilsäure-n-heptylester $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 60° (korr.) (LEVENE, TAYLOR, *J. biol. Chem.* **35**, 283).

Carbanilsäure-[ε-methyl-n-hexylester] $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 82,5° (korr.) (LEVENE, ALLEN, *J. biol. Chem.* **27**, 446).

Carbanilsäure-n-octylester $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$ *(S. 321).* F: 74,2° (CHABLAY, *A. ch.* [9] **8**, 215).

Carbanilsäureester des 2 - Methyl - heptanols - (7) $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot [CH_2]_4\cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 81—81,4° (korr.) (LEVENE, ALLEN, *J. biol. Chem.* **27**, 453).

Carbanilsäureester des 2.2-Dimethyl-hexanols-(3) $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)_3$. F: 70—71° (HALLER, BAUER, *C. r.* **150**, 586; *A. ch.* [8] **29**, 325).

Carbanilsäureester des Isopropyl-tert.-butyl-carbinols $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot C(CH_3)_3$. F: 79° (HALLER, BAUER, *C. r.* **150**, 584; *A. ch.* [8] **29**, 317). Schwer löslich in Petroläther.

Carbanilsäureester des inakt. Isopropyl-n-amyl-carbinols $C_{16}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Petroläther). F: 64° (PICKARD, KENYON, *Soc.* 101, 629).

Carbanilsäureester des 2-Methyl-octanols-(8) $C_{16}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3)_2$. F: 66,4° (korr.) (LEVENE, ALLEN, *J. biol. Chem.* 27, 448).

Carbanilsäureester des Diisobutylcarbinols, Carbanilsäure-[diisobutylcarbin]-ester $C_{16}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$ *(S. 322)*. Nadeln (aus Alkohol + Ligroin). F: 61—62° [1]) (FREYLON, *A. ch.* [8] 19, 574 Anm.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Carbanilsäureester des 2.2.4-Trimethyl-hexanols-(3) $C_{16}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH[C(CH_3)_3] \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. F: 78° (HALLER, BAUER, *C. r.* 150, 588; *A. ch.* [8] 29, 330).

Carbanilsäureester des 2.4.4-Trimethyl-hexanols-(3) $C_{16}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$. F: 64° (HALLER, BAUER, *A. ch.* [8] 29, 339). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther.

Carbanilsäureester des Di-tert.-butyl-carbinols $C_{16}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH[C(CH_3)_3]_2$. F: 118—119° (HALLER, BAUER, *C. r.* 150, 585; *A. ch.* [8] 29, 320).

Carbanilsäureester des 2.5-Dimethyl-octanols-(4) $C_{17}H_{27}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln. F: 39—40° (BJELOUSS, *B.* 45, 629).

Carbanilsäureester des Tetrahydrolinalools $C_{17}H_{27}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)_2$.

a) Derivat des inakt. Tetrahydrolinalools. F: ca. 50° (BARBIER, LOCQUIN, *A. ch.* [9] 2, 398).

b) Derivat des linksdrehenden Tetrahydrolinalools von Barbier, Locquin. F: ca. 42° (BARBIER, LOCQUIN, *A. ch.* [9] 2, 398).

Carbanilsäure-[β.β-diisobutyl-äthylester] $C_{17}H_{27}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. Nadeln (aus Petroläther). F: 54—55° (FREYLON, *A. ch.* [8] 20, 76). Löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

Carbanilsäureester des 2.2-Dimethyl-4-äthyl-hexanols-(3) $C_{17}H_{27}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH[C(CH_3)_3] \cdot CH(C_2H_5)_2$. Krystalle mit 0,5 H_2O. F: 107° (HALLER, BAUER, *C. r.* 150, 586; *A. ch.* [8] 29, 326).

Carbanilsäureester des 2.2.4.4-Tetramethyl-hexanols-(3) $C_{17}H_{27}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH[C(CH_3)_3] \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Petroläther). F: 94—95° (HALLER, BAUER, *C. r.* 150, 586; *A. ch.* [8] 29, 322). Leicht löslich in Alkohol.

Carbanilsäureester des 2.6-Dimethyl-nonanols-(5) $C_{18}H_{29}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle. F: 43—44° (BJELOUSS, *B.* 45, 629).

Carbanilsäure-[β.β.β'.β'-tetraäthyl-isopropylester] $C_{18}H_{29}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH[CH(C_2H_5)_2]_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 72—73° (ZERNER, *M.* 32, 683).

Carbanilsäure-[β.β.β'.β'-tetramethyl-β.β'-diäthyl-isopropylester] $C_{18}H_{29}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH[C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5]_2$. Krystalle (aus Petroläther). F: 62—63° (HALLER, BAUER, *C. r.* 150, 663; *A. ch.* [8] 29, 340).

Carbanilsäure-[β.β.β-trimethyl-β'.β'.β'-triäthyl-isopropylester] $C_{19}H_{31}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH[C(CH_3)_3] \cdot C(C_2H_5)_3$. F: 110° (HALLER, BAUER, *C. r.* 150, 587; *A. ch.* [8] 29, 328).

Carbanilsäure-[β.β.β.β'.β'-pentaäthyl-isopropylester] $C_{20}H_{33}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH[C(C_2H_5)_3] \cdot CH(C_2H_5)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 71—72° (ZERNER, *M.* 32, 684).

Carbanilsäure-[β.β.β'.β'-tetramethyl-β.β'-diisopropyl-isopropylester] $C_{20}H_{33}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH[C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. Nadeln (aus Petroläther). F: 91—92° (HALLER, BAUER, *C. r.* 156, 1298; *A. ch.* [8] 29, 345).

Carbanilsäureester des Phytanols $C_{27}H_{47}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{20}H_{41}$. Leicht lösliches, dickes Öl (WILLSTÄTTER, MAYER, HÜNI, *A.* 378, 96).

Carbanilsäureester des Alkohols $C_{30}H_{62}O$ aus Carnaubawachs [2]) $C_{37}H_{67}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{61}$ *(vgl. S. 322)*. Krystalle (aus Alkohol). F: 98° (HEIDUSCHKA, GAREIS, *J. pr.* [2] 99, 304).

Carbanilsäuremelissylester, Carbanilsäuremyricylester $C_{38}H_{69}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{31}H_{63}$ [3]) *(vgl. S. 322)*. Krystalle (aus Alkohol). F: 96° (HEIDUSCHKA, GAREIS, *J. pr.* [2] 99, 310).

---

[1]) Vgl. den stark abweichenden Schmelzpunkt im *Hptw.*

[2]) Für diesen Alkohol (vgl. Ergw. Bd. I, S. 222) wird von PUMMERER, KRANZ (*B.* 62, 2620) neuerdings wieder die Formel $C_{31}H_{64}O$ befürwortet. Demnach wären die oben beschriebenen Phenylurethane des Alkohols aus Carnaubawachs und des Myricylalkohols aus Bienenwachs identisch; vgl. indessen ferner FRANCIS, PIPER, MALKIN, *Pr. Roy. Soc.* [A] 128, 249; *C.* 1930 II, 1856.

[3]) Vgl. Anm. 1.

Carbanilsäureallylester $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. Krystalle. F: 70° (PARISELLE, *A. ch.* [8] **24**, 339), 68° (FORTINSKI, Ж. **45**, 575; *C.* **1913** II, 1374).

Carbanilsäureester des 2-Brom-buten-(1)-ols-(3) $C_{11}H_{12}O_2NBr = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CBr:CH_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 62,5—63,5° (LESPIEAU, *C. r.* **150**, 113; *A. ch.* [8] **27**, 168).

Carbanilsäureester des Allylcarbinols $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. Nadeln (aus Äther). F: 23,5—24,5° (GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI, Ж. **48**, 893; *C.* **1923** III, 773).

Carbanilsäurecyclobutylester $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_4H_7$ *(S. 322).* Prismen (aus verd. Alkohol). F: 110—111° (DEMJANOW, DOJARENKO, Ж. **43**, 840; *C.* **1911** II, 1681).

Carbanilsäureester des 2-Brom-penten-(1)-ols-(3) $C_{12}H_{14}O_2NBr = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CBr:CH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 42—44° (LESPIEAU, *C. r.* **152**, 879; *A. ch.* [8] **27**, 169).

Carbanilsäureester des 1.2.3-Tribrom-penten-(2)-ols-(5) $C_{12}H_{12}O_2NBr_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CBr:CBr\cdot CH_2Br$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 88—89° (LESPIEAU, *C. r.* **158**, 708; *A. ch.* [9] **2**, 284).

Carbanilsäure-[1-methyl-cyclobutylester] $C_{12}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_4H_6\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 140° (DEMJANOW, DOJARENKO, Ж. **45**, 178; *C.* **1913** I, 2027).

Carbanilsäureester des Methyl-cyclopropyl-carbinols $C_{12}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_3H_5$. Krystalle. F: 70° (DEMJANOW, PINEGIN, Ж. **46**, 61; *C.* **1914** I, 1999), 67—70° (ROSANOW, Ж. **48**, 186; *C.* **1923** I, 1490).

Carbanilsäure-[2-methyl-cyclopentylester] $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_5H_8\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 84° (GODCHOT, TABOURY, *Bl.* [4] **13**, 598).

Carbanilsäure-[3-methyl-cyclopentylester] $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_5H_8\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 82° (GODCHOT, TABOURY, *Bl.* [4] **13**, 593).

Carbanilsäureester des Cyclopentylcarbinols $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9$. F: 108° (NAMETKIN, MOROSOWA, Ж. **47**, 1608; *C.* **1916** II, 250).

Carbanilsäure-[2.2-dimethyl-cyclohexylester] $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_9(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 84—85° (MEERWEIN, *A.* **405**, 145). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Carbanilsäureester des Methyl-hexahydrobenzyl-carbinols $C_{16}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_{11}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125° (GUERBET, *C. r.* **164**, 954; *Bl.* [4] **23**, 74).

Carbanilsäureester des inakt. 1-Methyl-3-äthyl-cyclohexanols-(3) $C_{16}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot C_2H_5$. Prismen (aus Alkohol). F: 98° (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] **7**, 1084).

Carbanilsäureester des 1-Methyl-4-[α-oxy-äthyl]-cyclohexans $C_{16}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. Krystalle (aus Methanol). F: 62—63° (WALLACH, *A.* **381**, 92).

Carbanilsäure-[2.3.3.4-tetramethyl-cyclopentylester] $C_{16}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_5H_5(CH_3)_4$. Krystalle (aus Ligroin). F: 113—114° (LOCQUIN, *C. r.* **153**, 286).

Carbanilsäureester des Dihydrolinalools aus Linalool bezw. Linaloolen $C_{17}H_{25}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot C_6H_{11}$. F: 60° (PAAL, D. R. P. 298193; *C.* **1917** II, 145; *Frdl.* **13**, 630), 61° (SCHIMMEL & Co., *C.* **1912** I, 245).

Carbanilsäureester des Äthyl-hexahydrobenzyl-carbinols $C_{17}H_{25}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_{11}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 76° (GUERBET, *C. r.* **165**, 560; *Bl.* [4] **23**, 79).

Carbanilsäure-[3-methyl-1-propyl-cyclohexylester] $C_{17}H_{25}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Nadeln. F: 112° (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] **7**, 1085).

Carbanilsäureester des m-Menthanols-(8) $C_{17}H_{25}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$.

a) Derivat des rechtsdrehenden m-Menthanols-(8) aus optisch-aktivem 1-Methyl-3-acetyl-cyclohexan (Ergw. Bd. VI, S. 19). F: 82—83° (HAWORTH, PERKIN, WALLACH, *Soc.* **103**, 1240; *A.* **399**, 171).

b) Derivat des rechtsdrehenden m-Menthanols-(8) aus Silveterpineol (Ergw. Bd. VI, S. 19). Krystalle (aus verd. Methanol). F: 71—74° (WALLACH, *A.* **381**, 61), ca. 74° (HAWORTH, PERKIN, WALLACH, *Soc.* **103**, 1240), 77° (H., P., W., *A.* **399**, 171). $[\alpha]_D$: +12,85° (in Äther) (H., P., W.).

Carbanilsäure-[1-methyl-4-isopropyl-cyclohexylester] $C_{17}H_{25}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. F: 100—101° (WALLACH, *A.* **381**, 58).

Carbanilsäure - l - menthylester $C_{17}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 325)*. $[\alpha]_D$: —76,9° (in Chloroform; c = 5); Rotationsdispersion der Lösung in Chloroform: KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 54.

Carbanilsäure-dl-menthylester $C_{17}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 104° (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **101**, 116).

Carbanilsäure-l-neomenthylester, Phenylurethan des l-Neomenthols $C_{17}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 107—108° (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **101**, 123). $[\alpha]_D$: —26,8° (in Chloroform; c = 5).

Carbanilsäure - dl - neomenthylester, Phenylurethan des dl - Neomenthols $C_{17}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 114° (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **101**, 117).

Carbanilsäureester des p - Menthanols - (8) $C_{17}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Von WALLACH (*A.* **381**, 56, 93; vgl. a. BÉHAL, *C. r.* **150**, 1763) wurden aus p-Menthanol-(8) (Ergw. Bd. VI, S. 30) und Phenylisocyanat zwei Verbindungen vom Schmelzpunkt 89—91° und 116—117° erhalten. Nach ZEITSCHEL, SCHMIDT (*B.* **60**, 1374) entspricht die höherschmelzende dem festen p-Menthanol-(8) vom Schmelzpunkt 35—36° *(Hptw. Bd. VI, S. 43)*, die niedrigerschmelzende dem stereoisomeren, flüssigen p-Menthanol-(8) (Ergw. Bd. VI, S. 30).

Carbanilsäure-[2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexylester] $C_{17}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_7(CH_3)_4$. Nadeln. F: 97—98° (HALLER, *C. r.* **156**, 1201).

Carbanilsäureester des Undecylenalkohols $C_{18}H_{27}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH:CH_2$ *(S. 325)*. Nadeln (aus Alkohol). F: 53° (LOGGINOW, Ж. **45**, 138; *C.* **1913** I, 1401; JEGOROW, Ж. **46**, 992; *C.* **1915** I, 934).

Carbanilsäureester des Undecen - (2) - ols - (11) $C_{18}H_{27}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot CH_3$. Krystalle (aus 70%igem Alkohol). F: 46,5° (JEGOROW, Ж. **46**, 992; *C.* **1915** I, 935).

Carbanilsäureester des 1-Methyl-3-[β-oxy-isobutyl]-cyclohexans $C_{18}H_{27}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. F: 126° (WALLACH, v. RECHENBERG, *A.* **394**, 382).

Carbanilsäureester des 1 - Methyl - 4 - [α - oxy - α - methyl - propyl] - cyclohexans $C_{18}H_{27}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. Krystalle (aus Methanol). F: 115° bis 120° (WALLACH, *A.* **414**, 208).

Carbanilsäure-[2.2.3.6.6-pentamethyl-cyclohexylester] $C_{18}H_{27}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_6(CH_3)_5$.

a) Derivat des akt. 1.1.2.5.5-Pentamethyl-cyclohexanols-(6). Nadeln. F: 105° bis 106° (HALLER, *C. r.* **156**, 1203).

b) Derivat des inakt. 1.1.2.5.5-Pentamethyl-cyclohexanols-(6). Nadeln. F: 127° (HALLER, *C. r.* **156**, 1203).

Carbanilsäure - [3 - methyl - 1 - isoamyl - cyclohexylester] $C_{19}H_{29}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot C_5H_{11}$. Nadeln. F: 128° (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] **7**, 1087).

Carbanilsäure-[2.2.3-trimethyl-6-isopropyl-cyclohexylester] $C_{19}H_{29}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_7(CH_3)_3 \cdot CH(CH_3)_2$. Vgl. hierüber bei 1.1.2-Trimethyl-5-isopropyl-cyclohexanol-(6), Ergw. Bd. VI, S. 33.

Carbanilsäurepropargylester $C_{10}H_9O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C \vdots CH$ *(S. 325)*. F: 63° (LESPIEAU, *A. ch.* [8] **27**, 158).

Carbanilsäureester des Butin - (1) - ols - (4) $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \vdots CH$ *(S. 325)*. F: 66—67° (LESPIEAU, *A. ch.* [8] **27**, 162).

Carbanilsäure-Δ²-tetrahydrophenylester, Phenylurethan des Cyclohexen-(1)-ols-(3) $C_{13}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_9$ *(S. 325)*. F: 107° (WILLSTÄTTER, SONNENFELD, *B.* **46**, 2957). Leicht löslich in heißem Alkohol.

Carbanilsäureester des inakt. Santenols $C_{16}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_7H_9(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 65° (HINTIKKA, KOMPPA, *A.* **387**, 311; K., H., *Bl.* [4] **21**, 16; *C.* **1917** I, 406).

Carbanilsäure-dl-linalylester, Phenylurethan des dl-Linalools $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CH:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CH:CH_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CH_3):CH_2$. Prismen (aus Methanol). F: 63—64° (WALBAUM, HÜTHIG, *J. pr.* [2] **67**, 325), 63—65° (RUZICKA, FORNASIR, *Helv.* **2**, 187).

Carbanilsäureester des Dihydroeucarveols $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_7H_8(CH_3)_3$. F: 61—63° (WALLACH, *A.* **403**, 93).

Carbanilsäureester des 1-[β-Oxy-isobutyl]-cyclohexens-(1) $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_9$. Nadeln. F: 105° (HAWORTH, FYFE, *Soc.* **105**, 1670).

Carbanilsäure-[4-methyl-2-allyl-cyclohexylester] $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. Nadeln. F: 98—99° (CORNUBERT, *C. r.* **159**, 76).

Carbanilsäureester des o-Menthen-(4)-ols-(8) $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_8 \cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Methanol). F: 119—120° (PERKIN, *Soc.* **99**, 757).

Carbanilsäureester des o-Menthen-(5)-ols-(8) $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_8 \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 118—119° (PERKIN, *Soc.* **99**, 736).

Carbanilsäureester des m-Menthen-(2)-ols-(8) $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_8 \cdot CH_3$.

a) Derivat des rechtsdrehenden m-Menthen-(2)-ols-(8). Nadeln (aus Methanol). F: 124° (HAWORTH, PERKIN, WALLACH, *A.* **379**, 148; *Soc.* **99**, 130).

b) Derivat des inakt. m-Menthen-(2)-ols-(8). Nadeln (aus Methanol). F: 127° (Zers.) (HAWORTH, PERKIN, WALLACH, *A.* **379**, 142; *Soc.* **99**, 126).

Carbanilsäureester des inakt. m-Menthen-(3)-ols-(8) $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_8 \cdot CH_3$. Nadeln (aus 80%igem Methanol). F: 130° (LUFF, PERKIN, *Soc.* **97**, 2153).

Carbanilsäureester des rechtsdrehenden p-Menthen-(1)-ols-(4) $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_7(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. F: 71—72° (NAGAI, zitiert von *Gildem.-Hoffm.* 3. Aufl. Bd. I [Miltitz 1928], S. 463).

Carbanilsäure-dl-α-terpinylester $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_8 \cdot CH_3$ *(S. 326)*. F: 109° (KNOEVENAGEL, *A.* **402**, 141).

Carbanilsäureester des inaktiven p-Menthen-(3)-ols-(8) $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_8 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Methanol). F: ca. 128° (Zers.) (PERKIN, WALLACH, *A.* **374**, 208; *Soc.* **97**, 1433).

Carbanilsäureester des α-Cyclogeraniols $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_6(CH_3)_3$. Nadeln (aus Petroläther). F: 75° (BOUVEAULT, *Bl.* [4] **7**, 355).

Carbanilsäure-[2-cyclopentyl-cyclopentylester] $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_5H_8 \cdot C_5H_9$. Nadeln. F: 88—89° (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **153**, 1011; *A. ch.* [8] **26**, 51; WALLACH, *A.* **389**, 181). Leicht löslich in Alkohol (G., T.).

Carbanilsäure-dl-isofenchylester $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$ *(S. 326)*. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 94—95° (ASCHAN, *A.* **387**, 44), 93—94° (SCHIMMEL & Co., Ber. April **1910**, 108).

Carbanilsäure-l-epibornylester $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. Nadeln (aus Petroläther). F: 82° (BREDT, PERKIN, *Soc.* **103**, 2223; *J. pr.* [2] **89**, 254).

Carbanilsäureester des rechtsdrehenden Methylcamphenilols $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_7H_8(CH_3)_3$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 126° (ASCHAN, *A.* **410**, 236).

Carbanilsäureester des Camphenhydrats $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_7H_8(CH_3)_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 89° (ASCHAN, *A.* **410**, 233).

Carbanilsäureester des Methyl-β-fenchocamphorols $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_7H_8(CH_3)_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 133,5—134° (KOMPPA, ROSCHIER, *C.* **1918** I, 622).

Carbanilsäureester des Alkohols $C_{10}H_{18}O$ aus Bernsteinöl (Ergw. Bd. VI, S. 54) $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. F: 137—138° (KÁROLY, *B.* **47**, 1020).

Carbanilsäureester des rechtsdrehenden 1-Methyl-3-[β-oxy-isobutyl]-cyclohexens-(2) $C_{18}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_8 \cdot CH_3$. F: 115—116° (HAWORTH, FYFE, *Soc.* **105**, 1667).

Carbanilsäureester des rechtsdrehenden 1-Methyl-3-[β-oxy-isobutyl]-cyclohexens-(3) $C_{18}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_8 \cdot CH_3$. Nadeln. F: 117—119° (HAWORTH, FYFE, *Soc.* **105**, 1667).

Carbanilsäureester des 1-Äthyl-4-[α-oxy-isopropyl]-cyclohexens-(1) $C_{18}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_8 \cdot C_2H_5$. F: 92—94° (WALLACH, *A.* **414**, 209).

Carbanilsäureester des 4-Methyl-borneols (Ergw. Bd. VI, S. 56) $C_{18}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_7H_7(CH_3)_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 108° (NAMETKIN, CHUCHRIKOWA, Ж. **50**, 261; *C.* **1923** III, 1013; N., *A.* **432**, 220).

Carbanilsäureester des 4-Methyl-isoborneols (Ergw. Bd. VI, S. 56) $C_{18}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_7H_7(CH_3)_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 102° (BREDT, *J. pr.* [2] **98**, 100), 101° bis 102° (NAMETKIN, CHUCHRIKOWA, Ж. **50**, 259; *C.* **1923** III, 1014; N., *A.* **432**, 218).

Carbanilsäure-[2-cyclohexyl-cyclohexylester] $C_{19}H_{27}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot C_6H_{11}$.

Derivat des festen 1-Cyclohexyl-cyclohexanols-(2). F: 117° (WALLACH, *A.* **381**, 104).

Carbanilsäureester des 3-Äthyl-borneols $C_{19}H_{27}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_7H_7(CH_3)_3\cdot C_2H_5$. Krystalle. F: 47° (HALLER, LOUVRIER, *C. r.* **158**, 755; *A. ch.* [9] **9**, 193). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Carbanilsäureester des 3.3-Dimethyl-borneols $C_{19}H_{27}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_7H_6(CH_3)_5$ *(S. 327)*. $[\alpha]_D^{11}$: +29,5° (in Alkohol; c = 4,5) (HALLER, BAUER, *A. ch.* [9] **8**, 132).

Carbanilsäure-[3-methyl-1-cyclohexyl-cyclohexylester] $C_{20}H_{29}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot C_6H_{11}$. Prismen. F: 141° (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] **7**, 1087).

Carbanilsäureester des 3.3-Diäthyl-borneols $C_{21}H_{31}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_7H_6(CH_3)_3(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 3.3-Diäthyl-borneol mit Phenylisocyanat in Ligroin im Rohr auf 100° (HALLER, LOUVRIER, *C. r.* **158**, 756; *A. ch.* [9] **9**, 197). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 106°. $[\alpha]_D^{13}$: +43° 35′ (in Alkohol; c = 6,5), +42° 3′ (in Alkohol; c = 5,8). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Äther, sehr wenig in Petroläther.

Carbanilsäureester des 5-Oxy-3.3′-diisopropyl-dicyclopentyls $C_{23}H_{35}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_5H_7[CH(CH_3)_2]\cdot C_5H_8\cdot CH(CH_3)_2$. F: 106—107° (WALLACH, *A.* **414**, 225).

Carbanilsäureester des Dehydrolinalools $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{15}$. Krystalle (aus Petroläther oder Methanol). F: 88° (RUZICKA, FORNASIR, *Helv.* **2**, 185).

Carbanilsäureester des inakt. Carveols $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_7(CH_3)\cdot C(CH_3){:}CH_2$. Nadeln (aus Ligroin). F: 94—95° (BLUMANN, ZEITSCHEL, *B.* **47**, 2626).

Carbanilsäureester des β-Pericyclocamphanols (Ergw. Bd. VI, S. 63) $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_7H_6(CH_3)_3$. Nadeln. F: 106—108° (BREDT, HOLZ, *J. pr.* [2] **95**, 152).

Carbanilsäureester eines Alkohols $C_{10}H_{16}O$ (Ergw. Bd. VI, S. 63, No. 15) $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{15}$. F: 144° (WALLACH, *A.* **414**, 270).

Carbanilsäureester des 1-[Cyclohexen-(1)-yl]-cyclohexanols-(2) oder 1-Cyclohexyliden-cyclohexanols-(2) $C_{19}H_{25}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{12}H_{19}$. Krystalle (aus Methanol). F: 118—119° (WALLACH, *A.* **381**, 98).

Carbanilsäureester eines Alkohols $C_{12}H_{20}O$ (Ergw. Bd. VI, S. 65) $C_{19}H_{25}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{12}H_{19}$. Nädelchen (aus Essigester). F: 234° (BUCHNER, WEIGAND, *B.* **46**, 766).

Carbanilsäureester des 3-Allyl-borneols $C_{20}H_{27}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_7H_7(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Allyl-borneol und Phenylisocyanat in Ligroin im Rohr auf 110° (HALLER, LOUVRIER, *A. ch.* [9] **9**, 209). — Krystalle (aus Alkohol + Ligroin). F: 64°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther, sehr wenig in Ligroin.

Carbanilsäureester des Nerolidols (Ergw. Bd. I, S. 241) $C_{22}H_{31}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{15}H_{25}$. F: 37—38° (SCHIMMEL & Co., *C.* **1914** I, 1655).

Carbanilsäure-o-tolylester $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 328)*. *B.* Aus o-Kresol und Phenylisocyanat in siedendem Benzin (WEEHUIZEN, *R.* **37**, 267; *C.* **1919** III, 429). — Nadeln (aus Benzin + Alkohol). F: 141°. Schwer löslich in siedendem Benzin.

Carbanilsäure-m-tolylester $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Kresol und Phenylisocyanat in siedendem Benzin (WEEHUIZEN, *R.* **37**, 268; *C.* **1919** III, 429). — Nadeln (aus Benzin + Alkohol). F: 121—122°. Schwer löslich in siedendem Benzin.

Carbanilsäure-p-tolylester $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 328)*. *B.* Aus p-Kresol und Phenylisocyanat in siedendem Benzin (WEEHUIZEN, *R.* **37**, 268; *C.* **1919** III, 429). — Tafeln (aus Benzin + Alkohol). F: 112—113°. Schwer löslich in siedendem Benzin.

Carbanilsäureester des d-Methyl-phenyl-carbinols $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Petroläther). F: 99° (MC KENZIE, CLOUGH, *Soc.* **103**, 697). $[\alpha]_D^{16}$: +101,5° (in Benzol; c = 5).

Carbanilsäureester des dl-Methyl-[4-chlor-phenyl]-carbinols $C_{15}H_{14}O_2NCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4Cl$. Würfel (aus Ligroin). F: 93° (GASTALDI, CHERCHI, *G.* **45** II, 272). Löslich in Benzol, Äther und Aceton in der Kälte, in Alkohol und Ligroin in der Wärme.

Carbanilsäureester des dl-Methyl-[4-nitro-phenyl]-carbinols $C_{15}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 205—206° (v. BRAUN, BARTSCH, *B.* **46**, 3054).

Carbanilsäure-[β-(4-nitro-phenyl)-äthylester] $C_{15}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 127—128° (v. BRAUN, BARTSCH, *B.* **46**, 3054).

Carbanilsäure-[6-chlor-2.4-dimethyl-phenylester] $C_{15}H_{14}O_2NCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_2Cl(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol), Säulen (aus Ligroin). F: 129—130° (BAMBERGER, REBER, *B.* **46**, 794). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in Benzol, Aceton und Äther, fast unlöslich in Wasser.

Carbanilsäure-[6-brom-2.4-dimethyl-phenylester] $C_{15}H_{14}O_2NBr = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br(CH_3)_2$ *(S. 328).* F: 136,5—137° (BAMBERGER, REBER, *B.* **46**, 808). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin.

Carbanilsäure-[3.5-dimethyl-phenylester] $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. Nadeln. F: 148—149° (CARLINFANTI, GERMAIN, *R. A. L.* [5] **19** II, 237).

Carbanilsäure-[2-propyl-phenylester] $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln oder Prismen (aus Ameisensäure). F: 111° (CLAISEN, *A.* **418**, 89).

Carbanilsäure-[4-(γ-chlor-propyl)-phenylester] $C_{16}H_{16}O_2NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Krystalle. F: 124° (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2513). Schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Petroläther.

Carbanilsäure-[4-methyl-2-äthyl-phenylester] $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Oxy-1-methyl-3-äthyl-benzol mit Phenylisocyanat in Gegenwart von Aluminiumchlorid (HILL, GRAF, *Am. Soc.* **37**, 1844). — Tafeln (aus Alkohol). F: 101°. Löslich in Benzol, Alkohol und Äther, schwer löslich in Petroläther.

Carbanilsäure-[2.4-dimethyl-benzylester] $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. F: 78—79° (SOMMELET, *C. r.* **157**, 1445).

Carbanilsäure-[2.5-dimethyl-benzylester] $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. F: 86° (SOMMELET, *C. r.* **157**, 1445).

Carbanilsäureester des dl-Methyl-β-phenäthyl-carbinols, Carbanilsäure-[methyl-β-phenäthyl-carbin]-ester $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 329).* F: 116—117° (EMDE, RUNNE, *Ar.* **249**, 379), 113° (BAUER, *C. r.* **154**, 1093). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther (B.).

Carbanilsäure-[δ-phenyl-butylester] $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. F: 51—52° (v. BRAUN, *B.* **44**, 2872).

Carbanilsäure-[β-phenyl-isobutylester] $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 59—60° (HALLER, BAUER, *C. r.* **155**, 1583; *A. ch.* [9] **9**, 10).

Carbanilsäure-[4-methyl-2-propyl-phenylester] $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Methyl-2-propyl-phenol mit Phenylisocyanat in Gegenwart von Aluminiumchlorid (HILL, GRAF, *Am. Soc.* **37**, 1845). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Ligroin.

Carbanilsäure-[5-methyl-2-isopropyl-phenylester], Carbanilsäurethymylester $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 329).* F: 106—107° (WEEHUIZEN, *R.* **37**, 268; *C.* **1919** III, 429), 107—107,5° (ELZE, *Ch. Z.* **34**, 1029).

Carbanilsäure-[β-(3.5-dimethyl-phenyl)-äthylester] $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 99° (CARRÉ, *C. r.* **151**, 151; *Bl.* [4] **7**, 845).

Carbanilsäure-[2.4.6-trimethyl-benzylester] $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 124—125° (CARRÉ, *C. r.* **151**, 151; *Bl.* [4] **7**, 843).

Carbanilsäureester des tert.-Butyl-phenyl-carbinols $C_{18}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_3$. Krystalle. F: 108—109° (RAMART-LUCAS, *A. ch.* [8] **30**, 362).

Carbanilsäure-[β.β-dimethyl-γ-phenyl-propylester] $C_{18}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Krystalle. F: 53—54° (HALLER, BAUER, *A. ch.* [9] **9**, 18). Löslich in Äther und Petroläther.

Carbanilsäure-[2.6-dipropyl-phenylester] $C_{19}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot C_2H_5)_2$. Nadeln. F: 125° (CLAISEN, *A.* **418**, 93).

Carbanilsäure-[2.4-dipropyl-phenylester] $C_{19}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot C_2H_5)_2$. Nadeln (aus Ameisensäure). F: 131° (CLAISEN, *A.* **418**, 94).

Carbanilsäure-[α-phenyl-n-heptylester] $C_{20}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Petroläther). F: 77° (COLACICCHI, *R. A. L.* [5] **19** II, 602). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

Carbanilsäure-[β.β-dimethyl-α-phenyl-n-amylester] $C_{20}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle. F: 86° (HALLER, BAUER, *C. r.* **158**, 826).

Carbanilsäure-[2.4.6-tripropyl-phenylester] $C_{22}H_{29}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(CH_2 \cdot C_2H_5)_3$. Prismen. F: 131,5—132° (CLAISEN, *A.* **418**, 97).

Carbanilsäureester des n-Pentadecyl-p-tolyl-carbinols $C_{30}H_{45}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 44° (RYAN, NOLAN, *C.* **1913** II, 2050). Leicht löslich in Benzol, Äther, Petroläther, Chloroform und warmem Alkohol.

Carbanilsäure-cinnamylester, Phenylurethan des Zimtalkohols $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Petroläther), Prismen (aus Tetrachlorkohlenstoff oder verd. Alkohol). F: 90—91,5° (SCHIMMEL & Co., *C.* **1910** I, 1720).

Carbanilsäure-[2-allyl-phenylester] $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. Nadeln (aus wasserfreier Ameisensäure). F: 106—106,5° (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 73; CL., *A.* **418**, 82).

Carbanilsäure - [4 - methyl - 2 - allyl-phenylester] $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Methyl-2-allyl-phenol mit Phenylisocyanat in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf 104° (HILL, GRAF, *Am. Soc.* **37**, 1845). — Nadeln (aus Alkohol). F: 68°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Petroläther und Benzol.

Carbanilsäureester des linksdrehenden ac. Tetrahydro-β-naphthols $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{11}$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 119° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **101**, 1432). $[\alpha]_D$: —26,31° (in Chloroform; c = 5,3), —32,95° (in Benzol; c = 5,1).

Carbanilsäureester des 2 - Oxymethyl - hydrindens $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_9H_9$. Krystalle. F: 99,5° (KENNER, *Soc.* **105**, 2693).

Carbanilsäureester des ε-Oxy-δ.δ-dimethyl-ε-phenyl-α-amylens $C_{20}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. Nadeln. F: 105—106° (HALLER, BAUER, *C. r.* **158**, 826).

Carbanilsäureester des inakt. 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanols-(3) $C_{20}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 143° (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 7, 1088).

Carbanilsäureester des Menthylphenols vom Schmelzpunkt 89—90° (Ergw. Bd. VI, S. 298) $C_{23}H_{29}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_{10}H_{19}$. F: 141° (KURSSANOW, Ж. **46**, 839; **48**, 1156; *C.* **1915** I, 895; **1923** III, 1074).

Über Phenylurethane flüssiger Menthylphenole s. bei Menthylphenol vom Schmelzpunkt 89—90° (Ergw. Bd. VI, S. 298).

Carbanilsäure - [2.6 - diallyl - phenylester] $C_{19}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH:CH_2)_2$. Nadeln (aus Ameisensäure). F: 141—142° bei schnellem Erhitzen (CLAISEN, *A.* **418**, 91).

Carbanilsäure - [2.4 - diallyl - phenylester] $C_{19}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH:CH_2)_2$. Prismen (aus Ameisensäure). F: 88—88,5° (CLAISEN, *A.* **418**, 93).

Carbanilsäure-[2.4.6-triallyl-phenylester] $C_{22}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(CH_2 \cdot CH:CH_2)_3$. Nadeln (aus Benzin). F: 97° (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 80).

Carbanilsäure - [β.β - diphenyl - propylester] $C_{22}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH_3$. Krystallpulver (aus Alkohol). F: 148—149° (FAWORSKI, Ж. **50**, 78; *C.* **1923** III, 668).

Carbanilsäureester des 3.3 - Dibenzyl - borneols $C_{31}H_{35}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_7H_6(CH_3)_3(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 3.3-Dibenzyl-borneol mit Phenyl-isocyanat in Ligroin im Rohr auf 120° (HALLER, LOUVRIER, *C. r.* **158**, 758; *A. ch.* [9] **9**, 223). — Nadeln (aus Alkohol + Ligroin). F: 82°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol, ziemlich leicht löslich in Äther, fast unlöslich in Ligroin.

Carbanilsäure - [β.β.β - triphenyl - äthylester] $C_{27}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_3$. Nadeln (aus Toluol). F: 205—206° (DANILOW, Ж. **51**, 123; *C.* **1923** III, 761).

β) Kupplungsprodukte aus Carbanilsäure und acyclischen sowie isocyclischen Polyoxy-Verbindungen.

Dicarbanilsäureester des dl-Propylenglykols $C_{17}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 152,5—153,5° (WALPOLE, *C.* **1911** I, 1309). Leicht löslich in heißem Alkohol.

Carbanilsäureester des γ-Chlor-β-oxy-α-phenoxy-propans $C_{16}H_{16}O_3NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Petroläther). F: 70° (BOYD, MARLE, *Soc.* **97**, 1789).

Carbanilsäureester des γ - Chlor - β - oxy - α - [2.4.6 - tribrom - phenoxy] - propans $C_{16}H_{13}O_3NClBr_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2Br_3$. Krystalle (aus Äther). F: 122,5° (korr.) (MARLE, *Soc.* **101**, 313).

Carbanilsäureester des γ - Chlor - β - oxy - α - [4 - nitro - phenoxy] - propans $C_{16}H_{15}O_5N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 117,2° (korr.) (MARLE, *Soc.* **101**, 314). Schwer löslich in Äther.

Carbanilsäureester des γ-Chlor-β-oxy-α-o-kresoxy-propans $C_{17}H_{18}O_3NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 81—82° (BOYD, MARLE, *Soc.* **97**, 1790).

Carbanilsäureester des γ - Chlor - β - oxy - α - m - kresoxy - propans $C_{17}H_{18}O_3NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Äther). F: 108—108,5° (korr.) (MARLE, *Soc.* **101**, 313).

Carbanilsäureester des γ-Chlor-β-oxy-α-p-kresoxy-propans $C_{17}H_{18}O_3NCl$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_2Cl)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 113—114° (BOYD, MARLE, *Soc.* **97**, 1790).

Carbanilsäureester des γ-Chlor-β-oxy-α-carvacroxy-propans $C_{20}H_{24}O_3NCl$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_2Cl)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle. F: 92,3° (korr.) (MARLE, *Soc.* **101**, 316).

Carbanilsäureester des γ-Chlor-β-oxy-α-thymoxy-propans $C_{20}H_{24}O_3NCl$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_2Cl)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln. F: 107,5° (korr.) (MARLE, *Soc.* **101**, 316).

Carbanilsäureester des Brenzcatechin-methyläther-[γ-chlor-β-oxy-propyläthers] $C_{17}H_{18}O_4NCl$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_2Cl)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. F: 120,5° (korr.) (MARLE, *Soc.* **101**, 317).

Dicarbanilsäureester des Trimethylenglykols $C_{17}H_{18}O_4N_2$ = $[C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2]_2CH_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 137—137,5° (FORTINSKI, Ж. **45**, 575; *C.* **1913** II, 1374). Leicht löslich in Alkohol.

Dicarbanilsäureester des α-Methyl-trimethylenglykols $C_{18}H_{20}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Prismen (aus Alkohol). F: 122—123° (WALPOLE, *C.* **1911** I, 1309).

Dicarbanilsäureester des α.α'-Dimethyl-äthylenglykols von Ciamician, Silber (Ergw. Bd. I, S. 249) $C_{18}H_{20}O_4N_2$ = $[C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)-]_2$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Durch Erwärmen von α.α'-Dimethyl-äthylenglykol mit Phenylisocyanat auf dem Wasserbad, neben der niedrigerschmelzenden Form; Trennung durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol, in dem das höherschmelzende Präparat wenig löslich ist (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **44**, 1285; *R. A. L.* [5] **20** I, 718). — F: 201—202°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — F: 175° (C., S.).

Dicarbanilsäureester des α.α'-Dimethyl-äthylenglykols (Pseudobutylenglykols) von Walpole (*Hptw. Bd. I, S. 479*; Ergw. Bd. I, S. 249) $C_{18}H_{20}O_4N_2$ = $[C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)-]_2$ (*S. 332*).

a) Höherschmelzende Form. *B.* Beim Erhitzen von α.α'-Dimethyl-äthylenglykol mit Phenylisocyanat in Äther, neben der niedrigerschmelzenden Form (s. u.) und dem Monocarbanilsäureester (*Hptw. Bd. XII, S. 332*) (HARDEN, WALPOLE, *C.* **1906** I, 1561; W., *C.* **1911** I, 1309). — F: 199,5°. — Verbindung mit N.N'-Diphenyl-harnstoff s. S. 233.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — F: 157° (WALPOLE, *C.* **1911** I, 1309).

Carbanilsäureester des Pentamethylenglykol-monophenyläthers $C_{18}H_{21}O_3N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. Krystalle. F: 93° (v. BRAUN, DEUTSCH, SCHMATLOCH, *B.* **45**, 1250). Schwer löslich in Ligroin.

Dicarbanilsäureester des β-Methyl-tetramethylenglykols $C_{19}H_{22}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Ligroin). F: 97° (HARRIES, NERESHEIMER, *A.* **383**, 170). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

Dicarbanilsäureester des α-Äthyl-tetramethylenglykols $C_{20}H_{24}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Toluol + Petroläther). F: 82° (WOHLGEMUTH, *C. r.* **159**, 82; *A. ch.* [9] **2**, 430). Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, leicht in Benzol.

Carbanilsäureester des Hexamethylenglykol-monophenyläthers $C_{19}H_{23}O_3N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot [CH_2]_4\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 102° (v. BRAUN, DEUTSCH, SCHMATLOCH, *B.* **45**, 1251). Schwer löslich in Ligroin.

Dicarbanilsäureester des Heptamethylenglykols $C_{21}H_{26}O_4N_2$ = $[C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2]_2CH_2$. Krystalle (aus Chloroform). F: 134° (DIONNEAU, *A. ch.* [9] **3**, 248).

Dicarbanilsäureester des α-Methyl-α'-äthyl-tetramethylenglykols $C_{21}H_{26}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Benzol). F: 147° (WOHLGEMUTH, *C. r.* **159**, 82; *A. ch.* [9] **2**, 436).

Dicarbanilsäureester des Oktamethylenglykols $C_{22}H_{28}O_4N_2$ = $[C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2-]_2$. Krystalle (aus Essigester). F: 172—172,5° (LESPIEAU, *C. r.* **158**, 1188; *A. ch.* [9] **2**, 288).

Dicarbanilsäureester des Octandiols-(2.7) $C_{22}H_{28}O_4N_2$ = $[C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2-]_2$. Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 126° (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] **7**, 418). Leicht löslich in heißem, sehr wenig in kaltem Äther, fast unlöslich in Petroläther.

Dicarbanilsäureester des Decandiols-(3.8) $C_{24}H_{32}O_4N_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2-]_2$. Nadeln (aus Äther). F: 137° (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] 7, 419). Leicht löslich in heißem Äther.

Dicarbanilsäureester des Undecandiols-(3.9) $C_{25}H_{34}O_4N_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2CH_2$. Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 84—85° (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] 7, 420). Sehr leicht löslich in Benzol, sehr wenig in Petroläther.

Dicarbanilsäureester des Erythrols $C_{18}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH:CH_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Erythrol und Phenylisocyanat im Rohr auf dem Wasserbad (PARISELLE, *C. r.* 150, 1344; *A. ch.* [8] 24, 395). — Krystalle (aus Alkohol). F: 125—126°.

Dicarbanilsäureester des 2.3-Dibrom-buten-(2)-diols-(1.4) $C_{18}H_{16}O_4N_2Br_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CBr:CBr \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 186—187° (LESPIEAU, *C. r.* 158, 708; *A. ch.* [9] 2, 285).

Dicarbanilsäureester des Cyclopentandiols-(1.2) $C_{19}H_{20}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2)_2C_5H_8$.

a) Derivat des höherschmelzenden Cyclopentandiols-(1.2) *(S. 332)*. F: 211° bis 212° (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* 154, 1626; *Bl.* [4] 13, 538).

b) Derivat des niedrigerschmelzenden Cyclopentandiols-(1.2). F: 195° (G., T., *C. r.* 154, 1626; *Bl.* [4] 13, 539).

Carbanilsäureester des 4-Oxy-3-methoxy-1-propyl-cyclohexans $C_{17}H_{25}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Krystallbenzol enthaltende Krystalle (aus Benzol). Gibt das Krystallbenzol bei 80—100° ab. F: 272° (BROCHET, BAUER, *Bl.* [4] 17, 54).

Dicarbanilsäureester des 2.3.6.7-Tetrabrom-octadien-(2.6)-diols-(1.8) $C_{22}H_{20}O_4N_2Br_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CBr:CBr \cdot CH_2-]_2$. Krystalle (aus Essigester). F: 205—206° (LESPIEAU, *C. r.* 158, 708; *A. ch.* [9] 2, 285).

Dicarbanilsäureester der Dioxy-Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$ aus Fenchon (Ergw. Bd. VI, S. 377) $C_{24}H_{28}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2)_2C_{10}H_{16}$. *B.* Durch Erhitzen der Dioxy-Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$ aus Fenchon mit Phenylisocyanat im Rohr auf 140—150° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 43, 1348; *R. A. L.* [5] 19 I, 538). — Krystalle (aus Petroläther). F: 206° (Zers.).

Dicarbanilsäureester des Octadiin-(2.6)-diols-(1.8) $C_{22}H_{20}O_4N_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C\vdots C \cdot CH_2-]_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 180° (LESPIEAU, *C. r.* 158, 708; *A. ch.* [9] 2, 286).

Dicarbanilsäureester des 3-Methyl-6-isopropyl-brenzcatechins $C_{24}H_{24}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2)_2C_6H_2(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle. F: 170° (CUSMANO, *R. A. L.* [5] 28 II, 33).

Carbanilsäureester des 2-Oxy-3-methoxy-1-allyl-benzols $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol mit Phenylisocyanat im Rohr auf 100° (CLAISEN, *B.* 45, 3161). — Nadeln (aus Benzin + Benzol). F: 101°.

Carbanilsäureester des Eugenols $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ *(S. 335)*. *B.* Aus Eugenol und Phenylisocyanat in Ligroin bei Zimmertemperatur (WEEHUIZEN, *R.* 37, 268).

Carbanilsäureester des [4-Methoxy-naphthyl-(1)]-carbinols $C_{19}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. F: 240° (MADINAVEITIA, PUYAL, *C.* 1919 III, 789).

Monocarbanilsäureester des 1.2-Dioxy-2.4-diphenyl-bicyclo-[0.3.3]-octans $C_{27}H_{27}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_8H_{10}(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von 1.2-Dioxy-2.4-diphenyl-bicyclo-[0.3.3]-octan mit Phenylisocyanat im Rohr auf dem Wasserbad, neben einer hellgelben Verbindung vom Schmelzpunkt 120—122° (GEORGI, *J. pr.* [2] 86, 235). — Krystalle (aus Ligroin). F: 140—141°.

Carbanilsäureester des Oxy-äthoxy-phenyl-perinaphthindens (Ergw. Bd. VI, S. 518) $C_{28}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{13}H_7(C_6H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen des Monoäthyläthers des Dioxy-phenyl-perinaphthindens mit Phenylisocyanat im Rohr auf 120—130° (CALDERARO, *G.* 43 II, 634). — Gelbe Nadeln (aus Essigester). F: 183—184°. Löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

Tricarbanilsäureester des Butantriols-(1.2.4) $C_{25}H_{25}O_6N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Benzol). F: 149—152° (PARISELLE, *A. ch.* [8] 24, 349).

Dicarbanilsäureester des α.β-Dioxy-δ-äthoxy-butans $C_{20}H_{24}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. F: 98—99° (PARISELLE, *C. r.* **150**, 1057; *A. ch.* [8] **24**, 351).

Carbanilsäure-[2.3-dimethoxy-benzylester] $C_{16}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Krystalle. F: 94° (DOUETTEAU, *Bl.* [4] **11**, 653).

Carbanilsäure-[3.4-dimethoxy-benzylester] $C_{16}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Krystalle. F: 118° (TIFFENEAU, *Bl.* [4] **9**, 930).

Carbanilsäureester des Methyl-[2.3-dimethoxy-phenyl]-carbinols $C_{17}H_{19}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 127° (PAULY, v. BUTTLAR, *A.* **383**, 285).

γ) Kupplungsprodukte aus Carbanilsäure und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-(auch Oxy-oxo-)Verbindungen.

Carbanilsäureester des Äthyl-[γ-oxy-propyl]-ketons $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Benzol). F: 84° (WOHLGEMUTH, *C. r.* **159**, 82; *A. ch.* [9] **2**, 425).

Carbanilsäureester des Äthyl-[γ-oxy-butyl]-ketons $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_2H_5$. Schuppen (aus Benzol + Petroläther). F: 79° (WOHLGEMUTH, *C. r.* **159**, 82; *A. ch.* [9] **2**, 433). Leicht löslich in Aceton, löslich in Chloroform, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Carbanilsäureester des [α-Oxy-isopropyl]-[2.2-dimethyl-cyclopropyl]-ketons $C_{16}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C_3H_3(CH_3)_2$. Nadeln (aus verd. Methanol). Leicht löslich in Benzol und Methanol (KISHNER, Ж. **45**, 963; *C.* **1913** II, 2130).

Carbanilsäureester des Salicylaldehyds $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CHO$. Nadeln (aus Benzol). F: 133° (BRADY, DUNN, *Soc.* **109**, 675).

Carbanilsäureester des 3-Oxy-benzaldehyds $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CHO$. Nadeln (aus Äther). F: 158—160° (BRADY, DUNN, *Soc.* **109**, 676).

Carbanilsäureester des 4-Oxy-benzaldehyds $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CHO$. Nadeln (aus Äther). F: 136° (BRADY, DUNN, *Soc.* **109**, 676).

Carbanilsäure-[β-benzoyl-isobutylester] $C_{18}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 89° (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **23**, 525). Leicht löslich in Benzol und Äther.

Carbanilsäureester der Enolform des Phenylacetyl-pinakolins $C_{21}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5):CH\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C[C(CH_3)_3]:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Phenylacetyl-pinakolin mit Phenylisocyanat zuerst auf 100°, dann auf 140—150° (KOHLER, RAO, *Am. Soc.* **41**, 1702). — Krystalle (aus Methanol). F: 130—132°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, sehr wenig in Äther.

Carbanilsäureester des ms-Oxymethylen-desoxybenzoins $C_{22}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der α-Form oder der β-Form des ms-Oxymethylen-desoxybenzoins durch Einw. von Phenylisocyanat (WISLICENUS, RUTHING, *A.* **379**, 258). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 129—130°. Leicht löslich in Alkohol.

Carbanilsäureester des Vanillins $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CHO$. Nadeln (aus Alkohol). F: 116—117° (BRADY, DUNN, *Soc.* **105**, 2416).

δ) Kupplungsprodukte aus Carbanilsäure und acyclischen sowie isocyclischen Carbonsäuren (auch Oxy-carbonsäuren).

Carbanilsäurederivat der Glykolsäure $C_9H_9O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 340)*. *B.* Aus dem Natriumsalz des Thiocarbanilsäure-O-carboxymethylesters $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ durch Oxydation mit Permanganat in wäßr. Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **84**, 665). Aus Carbomethoxyglykolsäure-anilid durch Einw. von verd. Natronlauge (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* **47**, 775). — F: 143° (korr.; Zers.) (F., F.), 141—142° (H.).

S. 340, Zeile 9 v. o. statt „494" lies „481".

Carbanilsäurederivat des Glykolsäuremethylesters $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Glykolsäuremethylester mit Phenylisocyanat auf 130—140° (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* **47**, 776). Aus dem Carbanilsäurederivat der Glykolsäure durch Einw. von Diazomethan in Äther (F., F., *B.* **47**, 775). — Säulen (aus Methanol). F: 73,5—74°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Äther, sehr wenig in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser.

Dicarbanilsäurederivat des Äthylen-bis-[2-oxy-phenylacetamids] $C_{32}H_{30}O_6N_4$ = $[C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2-]_2$. Nadeln (aus Benzoesäureäthylester). F: 225° (BISTRZYCKI, SCHMUTZ, *A.* **415**, 27). Sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Carbanilsäurederivat der Mandelsäure $C_{15}H_{13}O_4N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$ *(S. 343)*. *B.* Aus Carbomethoxy-dl-mandelsäure-anilid durch Einw. von wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* **47**, 779). — F: 147—149° (korr.; Zers.).

Dicarbanilsäurederivat des N.N'-Bis-[2-oxymethyl-benzoyl]-äthylendiamins $C_{32}H_{30}O_6N_4$ = $[C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2-]_2$. Nadeln (aus Benzoesäureäthylester). Zersetzt sich bei 190° bei schnellem Erhitzen (BISTRZYCKI, SCHMUTZ, *A.* **415**, 19). Ziemlich schwer löslich in Äther, sehr wenig in siedendem Alkohol, Aceton und Toluol. — Wird durch siedende Salzsäure oder Kalilauge verseift.

Carbanilsäurederivat des Phenyl-oxymethylen-essigsäureäthylesters $C_{18}H_{17}O_4N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH{:}C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

a) Bei 124—126° schmelzende Form. *B.* Aus der γ-Form des Phenyl-formyl-essigsäureäthylesters (Ergw. Bd. X, S. 329) und Phenylisocyanat im Rohr bei 35° (MICHAEL, *A.* **391**, 273; vgl. jedoch WISLICENUS, *A.* **389**, 278). — Krystalle. F: 124—126°. Mäßig löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, schwer in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff.

b) Bei 117—118° schmelzende Form *(S. 344)*. F: 117—118° (MICHAEL, *A.* **391**, 270).

c) Bei 59° schmelzende Form. *B.* Aus der α-Form des Phenyl-formyl-essigsäureäthylesters und Phenylisocyanat im Rohr bei Zimmertemperatur, neben der bei 117—118° schmelzenden Form; Trennung durch Umkrystallisieren aus Petroläther, in dem die bei 117° bis 118° schmelzende Form unlöslich ist (MICHAEL, *A.* **391**, 270). — Prismen (aus Petroläther). Schmilzt bei 59°, wird bei weiterem Erhitzen bei ca. 95° wieder fest und geht dabei in die bei 117—118° schmelzende Form über. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff.

Carbanilsäurederivat des α-Oxymethylen-glutaconsäurediäthylesters $C_{17}H_{19}O_6N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH{:}C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH{:}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Täfelchen (aus Äther + Petroläther). F: 74° (WISLICENUS, v. WRANGELL, *A.* **381**, 380).

ε) Esterartige Kupplungsprodukte aus Carbanilsäure und acyclischen Amino-oxy-Verbindungen.

Carbanilsäure-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{13}H_{20}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. Öl. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 272529; *C.* **1914** I, 1534; *Frdl.* **11**, 924). — Hydrochlorid. Krystalle. F: 143°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Äther und Benzol (H. F.). Physiologisches Verhalten: FROMHERZ, *Ar. Pth.* **76**, 266.

Carbanilsäure-[β.γ-bis-dimethylamino-propylester] $C_{14}H_{23}O_2N_3$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH[N(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. Öl. Viel leichter löslich in kaltem als in warmem Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 272529; *C.* **1914** I, 1534; *Frdl.* **11**, 925). — Bis-hydrochlorid. F: 226° (Zers.). Leicht löslich in Wasser.

Carbanilsäure-[β-diäthylamino-isopropylester] $C_{14}H_{22}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. Flüssig (Höchster Farbw., D. R. P. 272529; *C.* **1914** I, 1534; *Frdl.* **11**, 923). — Hydrochlorid. F: 143°.

Carbanilsäureester des Diäthylamino-trimethyl-carbinols $C_{15}H_{24}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 94° (Höchster Farbw., D. R. P. 272529; *C.* **1914** I, 1534; *Frdl.* **11**, 924).

Carbanilsäureester des Äthyl-[γ-diäthylamino-propyl]-carbinols $C_{17}H_{28}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. — $C_{17}H_{28}O_2N_2 + HCl$. Schuppen (aus Essigester + Äther). F: 99° (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **3**, 167). Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Wasser, ziemlich leicht in Aceton, unlöslich in Äther. Färbt sich beim Aufbewahren grünlich.

ζ) Kupplungsprodukte aus Carbanilsäure und anorganischen Säuren.

Carbanilsäurechlorid, Chlorameisensäureanilid, Chlorformanilid C_7H_6ONCl = $C_6H_5\cdot NH\cdot COCl$ *(S. 346)*. Gibt beim Erhitzen mit Diphenylketen im Rohr auf 100° Phenylisocyanat und Diphenylacetylchlorid (STAUDINGER, GÖHRING, SCHÖLLER, *B.* **47**, 45).

η) Kupplungsprodukte aus Carbanilsäure und Ammoniak.

Phenylharnstoff $C_7H_8ON_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 346)*. *Darst.* Man kocht 390 g Anilinhydrochlorid mit 190 g Harnstoff in 1500 cm³ Wasser, filtriert nach 1½ bis 2 Stunden noch heiß vom ausgeschiedenen N.N'-Diphenyl-harnstoff ab und gewinnt aus dem Filtrat

Phenylharnstoff durch Abkühlen; mit dem vom Phenylharnstoff abgetrennten Filtrat wiederholt man das Kochen und die übrigen Operationen noch zweimal; Ausbeute an reinem Phenylharnstoff 52 bis 55% der Theorie (Organic Syntheses Coll. Vol. 1 [New York 1932], 442). — Ebullioskopisches Verhalten in Wasser: MELDRUM, TURNER, *Soc.* **97**, 1808; in Alkohol und Aceton: M., T., *Soc.* **97**, 1609. — Phenylharnstoff liefert bei Einw. von Chlor in Eisessig je nach den Bedingungen N'-Chlor-N-[4-chlor-phenyl]-harnstoff, N'.N'-Dichlor-N-[2.4-dichlor-phenyl]-harnstoff oder N'-Chlor-N-[2.4.6-trichlor-phenyl]-harnstoff (CHATTAWAY, CHANEY, *Soc.* **97**, 294). Beim raschen Zufügen einer wäßr. Lösung der berechneten Menge unterchloriger Säure zu einer Lösung von Phenylharnstoff in Eisessig erhält man N'.N'-Dichlor-N-[4-chlor-phenyl]-harnstoff (CH., CH.). {Bei der Einw. von Natriumnitrit .... wird N-Nitroso-N-phenyl-harnstoff gebildet}; vgl. a. WERNER, *Soc.* **115**, 1100. Phenylharnstoff liefert beim Behandeln mit 12 Tln. absol. Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung N'-Nitro-N-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff (REUDLER, *R.* **33**, 40). Beim Erwärmen mit Dimethylsulfat auf 85° entsteht O-Methyl-N-phenyl-isoharnstoff (W., *Soc.* **105**, 930). Gibt mit 1 Mol Oxalylchlorid in siedendem Äther Phenylparabansäure (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1399), mit 0,5 Mol Oxalylchlorid in siedendem Benzol Oxalsäure-bis-[ω-phenyl-ureid] (FIGEE, *R.* **34**, 310). Fügt man Phenylharnstoff zu einer durch Eisessig neutralisierten alkoh. Äthylamin-Lösung und dampft einen großen Teil des Lösungsmittels ab, so erhält man neben N.N'-Diphenyl-harnstoff N-Äthyl-N'-phenyl-harnstoff (SONN, *B.* **47**, 2442).

N-Methyl-N'-phenyl-harnstoff $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 348)*. *B.* Beim Eindampfen einer Lösung von Methylharnstoff und Anilin in Alkohol und wenig Eisessig (SONN, *B.* **47**, 2442). Aus Methylcarbamidsäureazid und 2 Mol Anilin beim Kochen in Alkohol (OLIVERI-MANDALÀ, CALDERARO, *G.* **43** I, 540). — F: 151—152° (unkorr.) (S.).

N-Äthyl-N'-phenyl-harnstoff $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$ *(S. 348)*. *B.* {Aus Äthylisocyanat und Anilin (WURTZ, ... 203}; vgl. a. MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 318). Aus Äthylcarbamidsäureazid und 2 Mol Anilin in siedendem Alkohol (OLIVERI-MANDALÀ, NOTO, *G.* **43** I, 311). Beim Zufügen von Phenylharnstoff zu einer durch Eisessig neutralisierten alkoh. Äthylaminlösung und Verdampfen eines großen Teiles des Lösungsmittels (SONN, *B.* **47**, 2442). — F: 98° (O.-M., N.), 99° (M.), 104° (S.).

N-[β-Azido-äthyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_9H_{11}ON_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N_3$. *B.* Aus β-Azido-äthylamin und Phenylisocyanat in Benzol (FORSTER, NEWMAN, *Soc.* **99**, 1281). — Nadeln (aus Benzol). F: 99°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Essigester und Chloroform sowie in heißem Benzol, schwer löslich in siedendem Wasser und Petroläther. — Wird bei Einw. von konz. Schwefelsäure sowie beim Kochen mit Zinnchlorür-Lösung zersetzt.

N-Propyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von 1 Mol Propylcarbamidsäureazid mit 2 Mol Anilin in wenig absol. Alkohol auf dem Wasserbad (OLIVERI-MANDALÀ, NOTO, *G.* **43** I, 517). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F. 114—116°. Leicht löslich in absol. Alkohol, Äther, Chloroform und Essigester, schwerer in verd. Alkohol und in Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

N-[γ-Azido-propyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{10}H_{13}ON_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N_3$. *B.* Aus γ-Azido-propylamin und Phenylisocyanat in Benzol (FORSTER, WITHERS, *Soc.* **101**, 492). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 60°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther.

N-Isopropyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol Isopropylcarbamidsäureazid und 2 Mol Anilin beim Erwärmen in wenig absol. Alkohol (OLIVERI-MANDALÀ, NOTO, *G.* **43** I, 518). Aus Isopropylisocyanat und Anilin in Äther (MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 321). — Nadeln (aus Benzol); F: 156° (M.). Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff oder verd. Alkohol); F: 142—143° (O.-M., N.). Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Essigester und Chloroform (M.; O.-M., N.), löslich in Aceton (M.), sehr wenig löslich in Petroläther (O.-M., N.).

N-Isobutyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutylcarbamidsäureazid und Anilin (OLIVERI-MANDALÀ, NOTO, *G.* **43** I, 519). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Tafeln (aus Benzol). F: 158°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff, löslich in Alkohol, Chloroform und Essigester.

N.N-Bis-[α-äthyl-propyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{17}H_{28}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N[CH(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus Bis-[α-äthyl-propyl]-amin und Phenylisocyanat (MAILHE, *Bl.* [4] **15**, 327). — Krystalle. F: 177°.

N-Propyl-N-isoamyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{15}H_{24}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Propylisoamylamin und Phenylisocyanat (MAILHE, *Ch. Z.* **34**, 1202). — Krystalle. F: 79°.

N.N-Diisoamyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{17}H_{28}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_5H_{11})_2$.

a) Präparat von Mailhe. *B.* Aus Diisoamylamin und Phenylisocyanat (MAILHE, *Ch. Z.* **34**, 1202). — F: 97°.

b) Präparat von Atkinson. *B.* Aus 1 Mol Kohlensäure-chlorid-diisoamylamid und 2 Mol Anilin in Äther (ATKINSON, *Soc.* **105**, 1296). — Schuppen (aus Alkohol). F: 204°. Löslich in Alkohol und in konz. Säuren.

N-[n-Octyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{15}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Aus n-Octylamin und Phenylisocyanat in Benzol (LE SUEUR, WITHERS, *Soc.* **105**, 2809). — Schuppen (aus Benzol + Petroläther). F: 80°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther.

N.N - Bis - diisobutylmethyl - N' - phenyl - harnstoff $C_{25}H_{44}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N\{CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2\}_2$. *B.* Aus Bis-diisobutylmethyl-amin und Phenylisocyanat (MAILHE, *Bl.* [4] **15**, 329). — F: 183°.

N - [β.β - Diisobutyl - äthyl] - N' - phenyl - harnstoff $C_{17}H_{28}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus β.β-Diisobutyl-äthylamin und Phenylisocyanat (FREYLON, *A. ch.* [8] **19**, 570). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 123°. Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol.

N.N-Dicyclopentyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{17}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_5H_9)_2$. *B.* Aus Dicyclopentylamin und Phenylisocyanat (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **158**, 990). — Krystalle (aus Alkohol). F: 128°.

N - Propyl - N-cyclohexyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{16}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Propylcyclohexylamin und Phenylisocyanat (MAILHE, *Ch. Z.* **34**, 1202; SABATIER, M., *C. r.* **153**, 1207). — F: 113°.

N - Isobutyl - N - cyclohexyl - N' - phenyl - harnstoff $C_{17}H_{26}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_{11}) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutylcyclohexylamin und Phenylisocyanat (MAILHE, *Ch. Z.* **34**, 1202; SABATIER, M., *C. r.* **153**, 1207). — F: 90°.

N - Isoamyl - N - cyclohexyl - N' - phenyl - harnstoff $C_{18}H_{28}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_5H_{11}) \cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Isoamylcyclohexylamin und Phenylisocyanat (MAILHE, *Ch. Z.* **34**, 1202; SABATIER, M., *C. r.* **153**, 1207). — F: 129°.

N.N-Bis-[3-Methyl-cyclopentyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{19}H_{28}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_5H_8 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Bis-[3-methyl-cyclopentyl]-amin und Phenylisocyanat (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **158**, 990). — Krystalle (aus Alkohol). F: 73°.

N - [2 - Methyl - cyclohexyl] - N' - phenyl-harnstoff $C_{14}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Aus trans-2-Methyl-cyclohexylamin und Phenylisocyanat (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **153**, 1206). — F: 130°.

N - Cyclohexyl-N-[2-methyl-cyclohexyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{20}H_{30}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_{11}) \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-dicyclohexylamin und Phenylisocyanat (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **153**, 1207). — F: 140°.

N - [3 - Methyl - cyclohexyl] - N' - phenyl-harnstoff $C_{14}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Aus trans-3-Methyl-cyclohexylamin und Phenylisocyanat (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **153**, 1206). — F: 179°.

N-Cyclohexyl-N-[3-methyl-cyclohexyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{20}H_{30}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_{11}) \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methyl-dicyclohexylamin und Phenylisocyanat (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **153**, 1207). — F: 191°.

N - [4 - Methyl - cyclohexyl] - N' - phenyl-harnstoff $C_{14}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Aus trans-4-Methyl-cyclohexylamin und Phenylisocyanat (MAILHE, *Ch. Z.* **34**, 1202; SABATIER, M., *C. r.* **153**, 1206). — Nadeln. F: 174°.

N-Cyclohexyl-N-[4-methyl-cyclohexyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{20}H_{30}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_{11}) \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methyl-dicyclohexylamin und Phenylisocyanat (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **153**, 1208). — F: 108°.

N.N - Bis - [4-methyl-cyclohexyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{21}H_{32}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_{10} \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Bis-[4-methyl-cyclohexyl]-amin und Phenylisocyanat (MAILHE, *Ch. Z.* **34**, 1202; SABATIER, M., *C. r.* **153**, 1206). — Krystalle (aus Alkohol). F: 181°.

N - Hexahydrobenzyl - N' - phenyl-harnstoff $C_{14}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Hexahydrobenzylamin und Phenylisocyanat (MAILHE, *Ch. Z.* **34**, 1184; SABATIER, M., *C. r.* **153**, 162). — Krystalle. F: 152° (S., M.), 162° (M.).

N-[α-(4-Methyl-cyclohexyl)-äthyl]-N'- phenyl-harnstoff $C_{16}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. F: 98° (WALLACH, *C.* **1915** II, 824; *A.* **414**, 230).

N - Tetrahydroeucarvyl - N' - phenyl - harnstoff $C_{17}H_{26}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_7H_{10}(CH_3)_3$. F: 143—146° (WALLACH, *A.* **414**, 368).

N-[dl-Isomenthyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{17}H_{26}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2225. — Tafeln (aus Methanol). F: 135—136° (WALLACH, *A.* **397**, 218), 142—143° (R., C., SH., *Soc.* **1926**, 2231).

N-[(1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentyl)-methyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{17}H_{26}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus opt.-akt. 1-Methyl-1-aminomethyl-3-isopropyl-cyclopentan und Phenylisocyanat (WALLACH, *A.* **379**, 199). — Krystalle (aus Alkohol). F: 104—105°.

N-[α-Thujamenthyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{17}H_{26}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_5H_6(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 351)* (im *Hptw.* als N-Thujamenthyl-N'-phenyl-harnstoff bezeichnet). F: 111—112° (WALLACH, *A.* **408**, 168).

N-[β-Thujamenthyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{17}H_{26}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_5H_6(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Thujamenthylamin und Phenylisocyanat (WALLACH, *A.* **408**, 175). — Krystalle (aus Alkohol). F: 165°.

N-Geranyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{17}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus Geranylamin und Phenylisocyanat in Benzol (FORSTER, CARDWELL, *Soc.* **103**, 1344). — Krystalle (aus Petroläther). F: 72°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

N-Isothujyl-N'-phenyl-harnstoff(?) $C_{17}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_{17}$ (vgl. *S. 351)*. F: 167—168° (WALLACH, *A.* **408**, 173). — Über das Präparat des *Hptw.* vgl. W., *A.* **408**, 173 Anm. 2.

N.N'-Diphenyl-harnstoff, Carbanilid $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 352)*. *B.* Durch Erhitzen von Anilin in Eisessig mit Harnstoff, Urethan, Ammoniumrhodanid oder mit Semicarbazidhydrochlorid und wasserfreiem Natriumacetat (SONN, *B.* **47**, 2440). — *Darst.* Man dampft eine Lösung von 2 Mol Anilin und 1 Mol Harnstoff in wenig Eisessig ein oder kocht sie 1 Stunde unter Rückfluß (SONN, *B.* **47**, 2440). — F: ca. 234° (unkorr.); beim Schmelzen sowie bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck findet teilweise Zersetzung statt (BECKER, BISTRZYCKI, *Helv.* **2**, 117). Bei 20—25° lösen 100 g Wasser 0,015 g, 100 g Pyridin 6,9 g Diphenyl-harnstoff (DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1400). Ebullioskopisches Verhalten in Alkohol und Aceton: MELDRUM, TURNER, *Soc.* **97**, 1609. Dichte und Viscosität von Lösungen in Pyridin bei 25°: DUNSTAN, MUSSELL, *Soc.* **97**, 1939, 1943. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **105**, 1373. — Diphenylharnstoff liefert beim Behandeln mit absol. Salpetersäure in der Kälte oder mit 86%iger Salpetersäure in der Wärme N.N'-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff (REUDLER, *R.* **33**, 57). Gibt beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 150° N.N'-Diphenyl-acetamidin (DAINS, *Am. Soc.* **22**, 188); analoge Reaktionen mit anderen Säurechloriden: D.; D., ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 131. Beim Kochen mit Oxalylchlorid in Äther bildet sich Diphenylparabansäure (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1399). — Verbindung mit dem bei 199,5° schmelzenden Dicarbanilsäureester des Pseudobutylenglykols $C_{13}H_{12}ON_2 + 2C_{18}H_{20}O_4N_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 187,5° (WALPOLE, *Pr. Roy. Soc.* [B] **83**, 278; *C.* **1911 I**, 1309). Zersetzt sich beim Erhitzen in Benzol.

N-[β-Anilinoformyloxy-äthyl]-N'-phenyl-harnstoff, O.N-Dicarbanilsäurederivat des β-Oxy-äthylamins $C_{16}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 354)*. F: 190—191° (FRÄNKEL, CORNELIUS, *B.* **51**, 1660).

N-[4-Brom-hippenyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{15}H_{14}O_2N_3Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-hippursäureazid beim Kochen mit überschüssigem Anilin in Benzol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 506). — Nadeln (aus Alkohol). F: 226—227°. — Liefert beim Eindampfen mit verd. Schwefelsäure Formaldehyd und 4-Brom-benzoesäure neben anderen Produkten.

N-[3-Nitro-hippenyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{15}H_{14}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-hippursäureazid und Anilin beim Kochen in Benzol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 494). — Krystalle (aus Alkohol). F: 213,5°. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig.

N-Azidomethyl-N'-phenyl-harnstoff $C_8H_9ON_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N_3$. *B.* Aus Azidomethylisocyanat (Ergw. Bd. III/IV, S. 17) und Anilin in Äther (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **97**, 1064). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 120°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Petroläther. — Wird beim Behandeln mit heißem Wasser, mit konz. Schwefelsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure zersetzt. Bei Einw. von Sodalösung entsteht eine Verbindung $C_8H_{10}O_2N_2$ (Nadeln aus Alkohol, die bei 147° unter Aufschäumen schmelzen).

N-Phenyl-N'-[α-äthoxy-benzyl]-harnstoff $C_{16}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Sättigen einer alkoh. Lösung von 1 Mol Phenylharnstoff und 1,3 Mol Benzaldehyd mit Chlorwasserstoff (HALE, LANGE, *Am.*

Soc. **41**, 386). — Erweicht bei 150—155°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Aceton, sehr wenig in Chloroform und Essigester, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Wasser. — Bei der Destillation mit Wasserdampf entsteht Phenylharnstoff. Beim Erwärmen der alkoh. Lösung bildet sich Benzal-bis-[ω-phenyl-ureid]; diese Verbindung erhält man auch beim Erhitzen bis zum Erweichungspunkt und folgenden Eintragen in absol. Alkohol. Liefert beim Aufbewahren in Eisessig eine Verbindung $C_{14}H_{12}ON_2$ (F: 235—240°). — $C_{16}H_{18}O_2N_2$ + HCl. Viscose Masse. Wird leicht hydrolysiert.

Benzal-bis-[ω-phenyl-ureid] $C_{21}H_{20}O_2N_4$ = $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und Phenylharnstoff durch Erwärmen, durch Einw. von alkoh. Schwefelsäure oder von Salzsäure (HALE, LANGE, *Am. Soc.* **41**, 385). Aus N-Phenyl-N'-[α-äthoxy-benzyl]-harnstoff beim Erwärmen bis zum Erweichungspunkt und Eintragen in absol. Alkohol oder beim Erwärmen der alkoh. Lösung (H., L.). — F: 198—199° (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, unlöslich in Chloroform, Äther, Benzol, Ligroin und Wasser. Ziemlich löslich in Eisessig unter Zersetzung. — Wird durch heißes Wasser, schneller durch Säuren oder Alkalien zersetzt.

Nitromalondialdehyd-mono-[ω-phenyl-ureid], N-Phenyl-N'-[β-nitro-β-formyl-äthyliden]-harnstoff $C_{10}H_9O_4N_3$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N{:}CH \cdot CH(NO_2) \cdot CHO$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH{:}C(NO_2) \cdot CHO$. *B.* Aus Nitromalondialdehyd und Phenylharnstoff in Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (HALE, BRILL, *Am. Soc.* **34**, 93). — Krystalle (aus Alkohol). F: 176—177° (korr.). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

N-Phenyl-N'-acetyl-harnstoff $C_9H_{10}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 355)*. *B.* Aus Benzamid und N-Brom-acetamid-natrium in Benzol auf dem Wasserbad (MAUGUIN, *A. ch.* [8] **22**, 346). — F: 183°.

N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 357)*. *B.* Aus N-Phenyl-N'-benzoyl-guanidin beim Behandeln mit Natriumnitrit in schwach salzsaurer Lösung in der Kälte (PIERRON, *C. r.* **151**, 1364). — F: 206—208°; schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Alkalien (J. D. RIEDEL, *C.* **1912** I, 1774).

Oxalsäure-bis-[ω-phenyl-ureid] $C_{16}H_{14}O_4N_4$ = $[C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO-]_2$. *B.* Bei Einw. von 2 Mol Phenylharnstoff auf 1 Mol Oxalylchlorid in Benzol (FIGEE, *R.* **34**, 310). — Nadeln (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich bei 238—240°.

Oxalsäure-bis-[anilinoformylimino-äthyläther], Oxalsäure-diäthylester-bis-[anilinoformyl-imid] $C_{20}H_{22}O_4N_4$ = $[C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N{:}C(O \cdot C_2H_5)-]_2$. *B.* Aus Oxalsäure-bis-iminoäthyläther und Phenylisocyanat in Äther oder Petroläther (HOUBEN, SCHMIDT, *B.* **46**, 3622). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt, langsam erhitzt, bei 238° (unter Zers.), rasch erhitzt bei 245—246°.

N-Phenyl-N'-carbomethoxy-harnstoff, ω-Phenyl-allophansäuremethylester $C_9H_{10}O_3N_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Carbomethoxy-isocyanat und Anilin in Äther unter Kühlung (DIELS, GOLLMANN, *B.* **44**, 3162). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143° bis 144°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

N-Phenyl-N'-carbäthoxy-harnstoff, ω-Phenyl-allophansäureäthylester $C_{10}H_{12}O_3N_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 359)*. *B.* Beim Erhitzen von Urethan mit Phenylisocyanat auf 130°, neben anderen Produkten (DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* **41**, 1008).

Allophansäure-anilid, ω-Phenyl-biuret $C_8H_9O_2N_3$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 359)*. *B.* Aus Oxamidsäureazid und Anilin in kaltem Aceton (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 428).

ω.ω'-Diphenyl-biuret $C_{14}H_{13}O_2N_3$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 359)*. *B.* Neben anderen Produkten aus Carbonyldiurethan (Ergw. Bd. III/IV, S. 34) beim Erwärmen mit 2 Mol Anilin auf 130—150° (DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* **41**, 1007). — F: 210°. Unlöslich in Natronlauge.

ω-Phenyl-ω'-carbäthoxy-biuret $C_{11}H_{13}O_4N_3$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben andern Produkten beim Erwärmen von 1 Mol Carbonyldiurethan (Ergw. Bd. III/IV, S. 34) mit 2 Mol Anilin auf 110—115° (DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* **41**, 1007). Neben andern Produkten aus Urethan und Phenylisocyanat beim Erwärmen auf 130° (D., GR., K.). — Platten (aus Alkohol). F: 174°. Unlöslich in heißem Wasser, löslich in Alkalien und Ammoniak. — Beim Lösen in Natronlauge und Zufügen von Säure entsteht Monophenylisocyanurat. — $Na_2C_{11}H_{11}O_4N_3$. Gelatinöser Niederschlag. Wird beim Aufbewahren körnig. — $Ag_2C_{11}H_{11}O_4N_3$. Gelatinöser Niederschlag.

Carbonyl-bis-[ω-phenyl-harnstoff], ω.ω'-Diphenyl-carbonyldiharnstoff $C_{15}H_{14}O_3N_4$ = $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH)_2CO$ *(S. 359)*. *B.* Beim Erhitzen von Anilin mit Carbonyl-

diurethan (Ergw. Bd. III/IV, S. 34) auf 130—150°, neben andern Produkten (DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* **41**, 1008). — Blättchen (aus Alkohol). F: 211°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Alkalien.

N-Phenyl-N'-cyan-harnstoff $C_8H_7ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CN$. Zur Konstitution vgl. BÖESEKEN, *R.* **29**, 278. — *B.* Aus 5-Anilino-3-p-toluyl-1.2.4-oxdiazol (Syst. No. 4565) beim Erwärmen mit Kalilauge und Zersetzen des entstandenen Kaliumsalzes durch Salzsäure in wäßr. Aceton (B., *R.* **16**, 350). Aus Phenylisocyanat und Natriumcyanamid (B., *R.* **29**, 279 Anm. 3). — Nadeln. F: ca. 120° (B., *R.* **16**, 351). — Liefert bei kurzem Kochen mit Wasser Kohlendioxyd, Anilin und Cyanamid (B., *R.* **16**, 351). — $KC_8H_6ON_3$. Krystalle. Zersetzt sich teilweise beim Lösen in 80%igem Alkohol (B., *R.* **16**, 350). — $AgC_8H_6ON_3 + NH_3$. Krystalle. Verliert Ammoniak beim Erwärmen auf 70° (B., *R.* **16**, 351).

Kohlensäure-diäthylester-[anilinoformyl-imid], N-Phenyl-N'-diäthoxy-methylen-harnstoff $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N:C(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Kohlensäure-diäthylester-imid und Phenylisocyanat in Äther (HOUBEN, SCHMIDT, *B.* **46**, 2457). — Krystalle (aus Alkohol). F: 101°.

Rechtsdrehende α-[ω-Phenyl-ureido]-propionsäure, Anilinoformyl-l(+)-alanin $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus l(+)-Alanin und Phenylisocyanat in verd. Natronlauge (WEST, *J. biol. Chem.* **34**, 189). — F: 175° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: +7,8° (in Aceton; p = 4,6).

Inakt. α-[ω-Phenyl-ureido]-propionsäure, Anilinoformyl-dl-alanin $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 362)*. F: 174° (Zers.) (WEST, *J. biol. Chem.* **34**, 189).

α-[ω-Phenyl-ureido]-β.β-dimethyl-buttersäure-äthylester $C_{15}H_{22}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus α-Amino-β.β-dimethyl-buttersäureäthylester und Phenylisocyanat in Äther (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 369). — Krystalle (aus Äther). F: 78°.

β-[Anilinoformylimino]-α-methyl-buttersäure-äthylester bezw. β-[ω-Phenyl-ureido]-α-methyl-crotonsäure-äthylester $C_{14}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N:C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylisocyanat und β-Amino-α-methyl-crotonsäureäthylester in Äther anfangs bei Zimmertemperatur, dann auf dem Wasserbad (BREMER, *A.* **378**, 199). — Krystalle. Sintert bei 118° und schmilzt bei 120—121°. — Liefert beim Behandeln mit warmer Kalilauge und Zufügen von Salzsäure 4.5-Dimethyl-1-phenyl-uracil.

Pentamethylen-bis-[ω-phenyl-harnstoff] $C_{19}H_{24}O_2N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CH_2$ *(S. 366)*. *B.* Aus Pentamethylendiisocyanat und Anilin (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2200). — Krystalle (aus Alkohol). F: 202°.

N-[β-(ω-Phenyl-ureido)-β-(ω-hippenyl-ureido)-äthyl]-N'-phenyl-harnstoff $C_{33}H_{27}O_4N_7 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Hippenylureidobernsteinsäure-diazid (Ergw. Bd. IX, S. 101) oder aus Hippenylureido-äthylendiisocyanat (Ergw. Bd. IX, S. 101) beim Erwärmen mit Anilin in Chloroform (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 110). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 192°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. — Verhalten beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure: C. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe.

O-Methyl-N-phenyl-isoharnstoff $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(O \cdot CH_3):NH$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(O \cdot CH_3) \cdot NH_2$ *(S. 366)*. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus Phenylharnstoff und Dimethylsulfat bei 85° (WERNER, *Soc.* **105**, 930). — Zersetzung des methylschwefelsauren Salzes beim Erhitzen: W. — $2C_8H_{10}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Orangerote Prismen. Zersetzt sich bei 180° ohne zu schmelzen. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 162°.

N-Cyan-anilin, Phenylcyanamid (Cyananilid) $C_7H_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CN$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C:NH$ *(S. 368)*. Liefert beim Aufbewahren oder beim Erhitzen eine additionelle Verbindung aus 2 Mol Triphenylisomelamin und 1 Mol Phenylcyanamid (s. bei Triphenylisomelamin, Syst. No. 3889) (ARNDT, *A.* **384**, 350; A. W. HOFMANN, *B.* **18**, 3223); dieselbe additionelle Verbindung entsteht auch beim Zufügen von Triphenylisomelamin zu der Lösung von Phenylcyanamid in heißem Alkohol (A.).

N-Guanyl-anilin, Phenylguanidin $C_7H_9N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH_2)_2$ *(S. 369)*. Das Nitrat liefert beim Kochen mit Kaliumcyanat in Wasser kohlensaures Phenylguanidin; beim Erhitzen des Nitrats mit Kaliumcyanat bis zum Sintern

entsteht ein in Wasser und Alkohol unlösliches Produkt, das bei 290° noch nicht geschmolzen ist (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 247). — $2C_7H_9N_3 + H_2CO_3$. Prismen (aus Wasser). F: 138° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

N.N'-Diphenyl-guanidin (Melanilin) $C_{13}H_{13}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 369)*. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-N''-benzoyl-guanidin bei Einw. von Kalilauge (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **34**, 169). — F: 146—148°.

N-Phenyl-N'-benzoyl-guanidin $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen *(S. 370)*. *B.* Aus Benzoylcyanamid und Anilinhydrochlorid beim Erwärmen in Alkohol (PIERRON, *C. r.* **151**, 1364; ARNDT, ROSENAU, *B.* **50**, 1261). — F: 91° (A., Priv.-Mitt.), 91—92° (P.). — Beim Behandeln mit Natriumnitrit in verdünnter salzsaurer Lösung entsteht N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff (P.). N-Phenyl-N'-benzoyl-guanidin geht beim Kochen mit 5%iger Natronlauge in Phenylguanidin über (P.). — Hydrochlorid. F: 205° (A., Priv.-Mitt.).

N.N'-Diphenyl-N''-benzoyl-guanidin $C_{20}H_{17}ON_3 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C:N \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von N-Dichlormethylen-benzamid mit Anilin in Benzol (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **34**, 169). — Prismen (aus Alkohol). F: 104°. — Ziemlich beständig gegen Salzsäure. Beim Behandeln mit Kalilauge erhält man N.N'-Diphenyl-guanidin. — $C_{20}H_{17}ON_3 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 212° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

N-Phenyl-N'-cinnamoyl-guanidin $C_{16}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Cinnamoylcyanamid [1]) beim Kochen mit Anilinhydrochlorid in Alkohol (PIERRON, *C. r.* **151**, 1365). — Krystalle (aus Alkohol). F: 140°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Hydrochlorid. Unscharf schmelzende, wenig lösliche Nadeln.

N-Phenyl-N'-carbaminyl-guanidin, Phenylguanyl-harnstoff $C_8H_{10}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Eindampfen einer alkoh. Suspension von Benzoldiazodicyandiamid $C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CN$ (Syst. No. 2228) mit konz. Salzsäure (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 240). Das Hydrochlorid bildet sich auch beim Eindampfen von N-Phenyl-N'-cyan-guanidin mit verd. Salzsäure (v. W., G., *J. pr.* [2] **92**, 248). — Prismen (aus Wasser). F: 62—63°. Löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther. — $C_8H_{10}ON_4 + HCl$. Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 174—175°. Löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig löslich in Benzol und Äther. — Pikrat $C_8H_{10}ON_4 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 181° bis 182°.

N-Phenyl-N'-cyan-guanidin $C_8H_8N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CN$ bezw. desmotrope Formen *(S. 370)*. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Suspension von Benzoldiazodicyandiamid $C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CN$ (Syst. No. 2228) und Eintragen des Reaktionsproduktes in wenig warmes Wasser (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 250). — Liefert beim Eindampfen mit verd. Salzsäure das Hydrochlorid des Phenylguanyl-harnstoffs.

N-Phenyl-N'-guanyl-guanidin, ω-Phenyl-biguanid $C_8H_{11}N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen *(S. 370)*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei halbstündigem Kochen von 14 Tln. Anilinhydrochlorid und 8,4 Tln. Dicyandiamid in 28 Tln. Wasser (COHN, *J. pr.* [2] **84**, 396). — Krystalle (aus Wasser oder Toluol). F: 144—146°; besitzt einen brennenden, etwas bitteren Geschmack; leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion (COHN). Bei Einw. von Natriumhypobromit-Lösung bei Zimmertemperatur wird 1 Atom Stickstoff abgespalten (v. CORDIER, *M.* **33**, 790). — $C_8H_{11}N_5 + HCl$. Krystalle (aus Wasser). Löslich in ca. 115 Tln. Wasser bei 16° (COHN, *J. pr.* [2] **84**, 396). Verhalten der wäßr. Lösung gegen Farbstofflösungen: COHN, *J. pr.* [2] **84**, 397, 408. — Pikrat. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 176—179° (COHN). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol.

ϑ) Kupplungsprodukte aus Carbanilsäure und Hydroxylamin.

Carbanilsäurederivat des Diisobutylketoxims $C_{16}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:C[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Diisobutylketoxim und Phenylisocyanat in Ligroin (FREYLON, *A. ch.* [8] **19**, 573). — Pulver (aus Ligroin). F: 91—92°. Leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Ligroin.

Carbanilsäurederivat des Oxims des 1.1-Dimethyl-cycloheptanons-(2) $C_{16}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N:C_7H_{10}(CH_3)_2$. F: 94° (TARBOURIECH, *C. r.* **156**, 76).

[1]) Über Bildung und Eigenschaften dieser Verbindung finden sich keine Angaben in der Literatur.

Carbanilsäurederivat des Oxims des 1.1.2.5-Tetramethyl-cyclopenten-(2)-ons-(4) $C_{16}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C_5H_2(CH_3)_4$. *B.* Aus dem Oxim des 1.1.2.5-Tetramethyl-cyclopenten-(2)-ons-(4) und Phenylisocyanat (LOCQUIN, *C. r.* **153**, 284). — F: 101° bis 102°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Carbanilsäurederivat des l-Limonen-nitrosoazids $C_{17}H_{21}O_2N_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{10}H_{15}(N_3)$. *B.* Aus l-Limonen-nitrosoazid (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 69) und Phenylisocyanat in Benzol (FORSTER, VAN GELDEREN, *Soc.* **99**, 2066). — Nadeln (aus Petroläther). F: 114—115°. $[\alpha]_D$: —120,8° (in Chloroform; c = 1,2).

Carbanilsäurederivat des d-Limonen-nitrosoazids $C_{17}H_{21}O_2N_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{10}H_{15}(N_3)$. *B.* Aus d-Limonen-nitrosoazid (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 69) und Phenylisocyanat in Benzol (FORSTER, VAN GELDEREN, *Soc.* **99**, 2064). — Prismen (aus Petroläther). F: 114—115°. $[\alpha]_D$: +118,8° (in Chloroform; c = 1,1). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Wird durch konz. Schwefelsäure sowie durch Zinnchlorür und Salzsäure zersetzt.

Carbanilsäurederivat des Dipenten-nitrosoazids $C_{17}H_{21}O_2N_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{10}H_{15}(N_3)$. *B.* Aus Dipenten-nitrosoazid (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 69) und Phenylisocyanat in Benzol (FORSTER, VAN GELDEREN, *Soc.* **99**, 2062). — Krystalle (aus Petroläther). F: 113—114°. Leicht löslich in heißem Petroläther, kaltem Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in kaltem Petroläther.

Rechtsdrehendes Carbanilsäurederivat des 3-Methyl-d-campher-oxims $C_{18}H_{24}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C \\ CH_3\cdot HC \end{matrix}\!\!>\!C_8H_{14}$. *B.* Aus dem Oxim des 3-Methyl-d-camphers bei Einw. von Phenylisocyanat (HALLER, BAUER, *C. r.* **156**, 1504; *A. ch.* [9] **8**, 138). — Krystalle. F: 113°. $[\alpha]_D^{22}$: +25,3° (in Alkohol).

Inaktives Carbanilsäurederivat des 3-Methyl-campher-oxims $C_{18}H_{24}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C \\ CH_3\cdot HC \end{matrix}\!\!>\!C_8H_{14}$. *B.* Entsteht neben dem rechtsdrehenden Carbanilsäurederivat des 3-Methyl-d-campher-oxims (s. o.) aus dem Oxim des durch Einw. von Methyljodid auf Natrium-d-campher erhaltenen 3-Methyl-camphers beim Behandeln mit Phenylisocyanat in Petroläther (HALLER, BAUER, *C. r.* **156**, 1504; *A. ch.* [9] **8**, 136). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: etwa 113°. Leichter löslich als die optisch aktive Form.

Carbanilsäurederivat des 3-Äthyl-d-campher-oxims $C_{19}H_{26}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C \\ C_2H_5\cdot HC \end{matrix}\!\!>\!C_8H_{14}$. *B.* Aus 3-Äthyl-d-campher-oxim beim Erwärmen mit Phenylisocyanat in Ligroin (HALLER, LOUVRIER, *C. r.* **158**, 759; *A. ch.* [9] **9**, 231). — Nadeln. F: 146°. Löslich in Äther, sehr wenig löslich in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen auf 130° unter vermindertem Druck N.N'-Diphenyl-harnstoff und rechtsdrehendes α-Äthyl-α-campholensäure-nitril (Ergw. Bd. IX, S. 44) (H., L., *A. ch.* [9] **9**, 233).

Carbanilsäurederivat des dl-Nitrosopinens $C_{17}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{10}H_{14}$. *B.* Aus dl-Nitrosopinen (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 104) und Phenylisocyanat in Äther (DEUSSEN, *A.* **374**, 115). — Krystalle (aus Äther + Alkohol). F: 101—102°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Carbanilsäurederivat des 3-Allyl-d-campher-oxims $C_{20}H_{26}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C \\ CH_2:CH\cdot CH_2\cdot HC \end{matrix}\!\!>\!C_8H_{14}$. *B.* Aus 3-Allyl-d-campher-oxim und Phenylisocyanat in Ligroin (HALLER, LOUVRIER, *A. ch.* [9] **9**, 239). — Krystalle. F: 160°. Löslich in Äther, sehr wenig löslich in Benzol und Alkohol, fast unlöslich in Ligroin.

Carbanilsäurederivat des α-Benzaldoxims („Benz-anti-aldoxims") $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 372)*. *B.* Aus α-Benzaldoxim bei mehrtägigem Aufbewahren mit Phenylisocyanat in Äther (BRADY, DUNN, *Soc.* **109**, 672). Aus dem Carbanilsäurederivat des β-Benzaldoxims beim Erwärmen mit Benzol oder (neben anderen Produkten) beim Aufbewahren (BR., D.; vgl. a. BECKMANN, *B.* **23**, 3323).

Carbanilsäurederivat des β-Benzaldoxims („Benz-syn-aldoxims") $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 372)*. *B.* Zur Bildung aus β-Benzaldoxim und Phenylisocyanat in Äther vgl. BRADY, DUNN, *Soc.* **109**, 673. Entsteht als erstes Produkt bei der Einw. von Phenylisocyanat auf α-Benzaldoxim in Äther (BR., D.). — F: 77° (Zers.). Läßt sich aus Äther oder warmem Benzol umkrystallisieren. — Liefert beim Aufbewahren Anilin, Benzonitril, N.N'-Diphenyl-harnstoff sowie das Carbanilsäurederivat des α-Benzaldoxims.

Carbanilsäurederivat des α-3-Nitro-benzaldoxims („3-Nitro-benz-anti-aldoxims") $C_{14}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 373)*. Strohgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 148° (Zers.) (BRADY, DUNN, *Soc.* **109**, 669).

Carbanilsäurederivat des β-3-Nitro-benzaldoxims („3-Nitro-benz-syn-aldoxims") $C_{14}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 373)*. F: 75—78° (BRADY, DUNN, *Soc.* **109**, 652). — Liefert beim Aufbewahren Anilin, N.N'-Diphenyl-harnstoff, 3-Nitro-benzonitril und das Carbanilsäurederivat des α-3-Nitro-benzaldoxims (BR., D., *Soc.* **109**, 671).

Carbanilsäurederivat des α-4-Nitro-benzaldoxims („4-Nitro-benz-anti-aldoxims") $C_{14}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 373)*. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure Anilin und p-Nitro-benzoesäure (BRADY, DUNN, *Soc.* **103**, 1618).

Carbanilsäurederivat des Butyl-phenyl-ketoxims $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Butyl-phenyl-ketoxim und Phenylisocyanat in Petroläther (HALLER, BAUER, *A. ch.* [8] **28**, 410). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 91—92°.

Carbanilsäurederivat des höherschmelzenden Phenyl-β-naphthyl-ketoxims $C_{24}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus höherschmelzendem Phenyl-β-naphthyl-ketoxim und Phenylisocyanat (POCCIANTI, *G.* **45** II, 116). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 192°. Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Alkohol.

Carbanilsäurederivat des niedrigerschmelzenden Phenyl-β-naphthyl-ketoxims $C_{24}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus niedrigerschmelzendem Phenyl-β-naphthyl-ketoxim und Phenylisocyanat (POCCIANTI, *G.* **45** II, 116). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160°. Schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Alkohol.

Carbanilsäurederivat des α-Isonitrosoepicamphers $C_{17}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C{<}\overset{}{\underset{OC}{|}}{>}C_8H_{14}$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 106° (Zers.) (FORSTER, SPINNER, *Soc.* **101**, 1351). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D$: —110,2° (in Chloroform; c = 0,2). — Färbt sich am Licht braun.

Carbanilsäurederivat des β-Isonitrosoepicamphers $C_{17}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C{<}\underset{OC}{|}{>}C_8H_{14}$. Blaßgelbe Krystalle (aus verd. Methanol). F: 118° (Zers.) (FORSTER, SPINNER, *Soc.* **101**, 1350). $[\alpha]_D$: —124,3° (in Chloroform; c = 1,1). — Färbt sich am Licht braun.

Carbanilsäurederivat des α-3-Phenylimino-d-campher-oxims $C_{23}H_{25}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C{<}\underset{C_6H_5\cdot N:C}{|}{>}C_8H_{14}$. Grünlichgelbe Platten mit $1C_2H_6O$ (aus Alkohol). F: 113° (Zers.) (FORSTER, SPINNER, *Soc.* **101**, 1347). Leicht löslich in Benzol und siedendem Alkohol, schwer in heißem Petroläther. $[\alpha]_D$: +207,7° (in Chloroform; c = 1).

Carbanilsäurederivat des β-3-Phenylimino-d-campher-oxims $C_{23}H_{25}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C{<}\underset{C_6H_5\cdot N:C}{|}{>}C_8H_{14}$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 143° (FORSTER, SPINNER, *Soc.* **101**, 1346). $[\alpha]_D$: +184,7° (in Chloroform; c = 0,9).

Carbanilsäurederivat des Äthoxymethyl-butyl-ketoxims $C_{15}H_{22}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxymethyl-butyl-ketoxim und Phenylisocyanat (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] **25**, 262). — Nadeln (aus Petroläther). F: 50°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Carbanilsäurederivat des Methoxyisonitrosopinans $C_{18}H_{24}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{11}H_{18}O$. *B.* Aus Methoxyisonitrosopinan (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 511) und Phenylisocyanat in Äther (DEUSSEN, *A.* **374**, 114). — Nadeln (aus Ligroin oder Äther + Alkohol). F: 102°.

Dicarbanilsäurederivat des 3-Oxy-benzaldoxims $C_{21}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Oxy-benzaldoxim und Phenylisocyanat in Äther (BRADY, DUNN, *Soc.* **109**, 677). — Prismen (aus Alkohol). F: 158—160°. — Liefert bei der Hydrolyse Anilin und 3-Oxy-benzaldoxim.

Dicarbanilsäurederivat des 4-Oxy-benzaldoxims $C_{21}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-benzaldoxim und Phenylisocyanat in Äther (BRADY, DUNN, *Soc.* **109**, 677). — Krystalle (aus Alkohol). F: 145°. — Liefert bei der Hydrolyse Anilin und 4-Oxy-benzaldoxim.

Carbanilsäurederivat des 3.4-Dimethoxy-benzaldoxims $C_{16}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 3.4-Dimethoxy-benzaldoxim mit Phenylisocyanat in Äther und längeren Aufbewahren des Reaktionsproduktes oder Umlösen

des Reaktionsproduktes aus Alkohol und Aufbewahren der so erhaltenen Krystalle während einer Woche in der Mutterlauge (BRADY, DUNN, *Soc.* **109**, 674). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°.

Carbanilsäurederivat des Trimethylbrenztraubensäure - äthylester - oxims $C_{15}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Trimethylbrenztraubensäure-äthylester-oxim und Phenylisocyanat in Ligroin (RICHARD, *A. ch.* [8] **21**, 367). — Nadeln (aus Petroläther). F: 123—124°.

ι) Kupplungsprodukte aus Carbanilsäure und Hydrazin usw.

Anilinoformyl - hydrazin, 4 - Phenyl - semicarbazid $C_7H_9ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ *(S. 378).* *B.* Aus Benzaldehyd-phenylsemicarbazon beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Zersetzen des entstandenen Sulfats mit Ammoniak (BAILEY, MCPHERSON, *Am. Soc.* **39**, 1333). — *Darst.* Man erhitzt 68 g Phenylharnstoff mit 120 cm³ einer 42%igen Hydrazinhydrat-Lösung 12 Stunden auf dem Wasserbad und reinigt das Reaktionsprodukt durch Überführung in das Hydrochlorid; Ausbeute 37—40% der Theorie (Organic Syntheses Coll. Vol. **1** [New York **1932**], S. 439). — F: 128° (B., MCPH.).

4-Phenyl-1-isopropyliden-semicarbazid, Aceton-phenylsemicarbazon $C_{10}H_{13}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)_2$ *(S. 379).* F: 157° (WILSON, HEILBRON, SUTHERLAND, *Soc.* **105**, 2904). — Hydrochlorid. Vgl. darüber W., H., S., *Soc.* **105**, 2894, 2904.

Phenylsemicarbazon des inakt. 1-Methyl-cyclohexanons-(3) $C_{14}H_{19}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C_6H_9\cdot CH_3$. F: 186° (HAWORTH, PERKIN, WALLACH, *Soc.* **103**, 1238; *A.* **399**, 169).

4-Phenyl-1-benzal-semicarbazid, Benzaldehyd-phenylsemicarbazon $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$ *(S. 379).* *B.* Aus Benzalhydrazin und Phenylisocyanat in Benzol, Äther oder Petroläther (BAILEY, MCPHERSON, *Am. Soc.* **39**, 1332). Aus der Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4144) beim Erhitzen mit Kalilauge auf 130° (B., MCPH.). — F: 180° (B., MCPH.). Schwer löslich in Äther und Petroläther (B., MCPH.). — Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam in siedendem Alkohol 4-Phenyl-1-benzyl-semicarbazid (B., MCPH.). Beim Erhitzen mit Schwefelsäure (B., MCPH.) oder mit konz. Salzsäure (CURTIUS, HOFMAN, *J. pr.* [2] **53**, 526) entsteht 4-Phenyl-semicarbazid. — $C_{14}H_{13}ON_3 + 2HCl$. Gelbe halbfeste Masse, die sich an der Luft sofort zersetzt (WILSON, HEILBRON, SUTHERLAND, *Soc.* **105**, 2905).

```
          C6H5·CH
            /  \
C6H5·N      N—CO
     |      |   |
    OC—N    N·C6H5
        \  /
       CH·C6H5
```

4 - Phenyl - 1 - [2 - nitro - benzal] - semicarbazid, Carbanilsäure - [2 - nitro - benzalhydrazid], 2 - Nitro - benzaldehyd - phenylsemicarbazon $C_{14}H_{12}O_3N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd-semicarbazon beim Kochen mit Anilin (KNÖPFER, *M.* **31**, 98). — Gelbe Krystalle. F: 195°.

Acetophenon-phenylsemicarbazon $C_{15}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot C_6H_5$ *(S. 379).* — $C_{15}H_{15}ON_3 + 2HCl$. Gelbe, harte, sehr unbeständige Masse (WILSON, HEILBRON, SUTHERLAND, *Soc.* **105**, 2904).

α.β-Dibrom-β-phenyl-propionaldehyd-phenylsemicarbazon $C_{16}H_{15}ON_3Br_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtaldehyd-phenylsemicarbazon bei Einw. von Brom in Chloroform (WILSON, HEILBRON, SUTHERLAND, *Soc.* **105**, 2901). — Kanariengelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 187°. Schwer löslich in Chloroform. — Liefert beim Kochen mit Alkohol ein Bromzimtaldehyd-phenylsemicarbazon vom Schmelzpunkt 195°.

Zimtaldehyd-phenylsemicarbazon $C_{16}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtaldehyd und 4-Phenyl-semicarbazid-hydrochlorid in verd. Alkohol (WILSON, HEILBRON, SUTHERLAND, *Soc.* **105**, 2899). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 205°. Leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol, unlöslich in Petroläther. Die anfangs farblose Substanz nimmt nach starker Belichtung im Dunkeln eine gelbe Färbung an, die am Licht wieder verschwindet; Erhöhung der Temperatur beschleunigt das Auftreten der Färbung. Bei Einw. von ultraviolettem Licht auf eine Lösung des Phenylsemicarbazons in Chloroform findet keine Veränderung statt. — $C_{16}H_{15}ON_3 + HCl$. Kanariengelbe Krystalle. F: 161—162° (Zers.). An der Luft beständig; ziemlich beständig gegen Wasser. — $C_{16}H_{15}ON_3 + H_2SO_4$. Gelbes Krystallpulver (aus Eisessig). Ist an der Luft beständig; wird durch Wasser und Alkalien leicht zersetzt.

α - Brom - zimtaldehyd - phenylsemicarbazon $C_{16}H_{14}ON_3Br = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot CBr{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α - Brom - zimtaldehyd und 4-Phenyl-semicarbazid in Alkohol (WILSON, HEILBRON, SUTHERLAND, *Soc.* **105**, 2902). — Prismen (aus Alkohol). F: 197°. Löslich in Alkohol und Chloroform. — $C_{16}H_{14}ON_3Br + 2HCl$. Hellgelb. Zersetzt sich sehr schnell.

Ein isomeres Phenylsemicarbazon vom Schmelzpunkt 195° entsteht aus α.β-Dibrom-β-phenyl-propionaldehyd-phenylsemicarbazon beim Kochen mit Alkohol (W., H., S., *Soc.* **105**, 2902). — Nadeln. F: 195°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und siedendem Alkohol, unlöslich in Petroläther. — $C_{16}H_{14}ON_3Br + HCl$. Kanariengelb. Verliert allmählich Chlorwasserstoff. Wird durch Wasser teilweise zersetzt.

[β-Phenäthyl]-[δ-phenyl-butyl]-keton-phenylsemicarbazon $C_{26}H_{29}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [β-Phenäthyl]-[δ-phenyl-butyl]-keton und 4-Phenyl-semicarbazid-hydrochlorid in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (BORSCHE, *B.* **45**, 52). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122—123°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Bis-[δ-phenyl-butyl]-keton-phenylsemicarbazon $C_{28}H_{33}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot C_6H_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 129—130° (BORSCHE, *B.* **45**, 53).

Phenylstyrylketon - phenylsemicarbazone, Benzalacetophenon - phenylsemicarbazone $C_{22}H_{19}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Zur Konfiguration der nachstehend beschriebenen Phenylsemicarbazone vgl. HEILBRON, WILSON, *Soc.* **101**, 1485; **103**, 1506.

a) Form vom Schmelzpunkt 193°, α-Phenylsemicarbazon. *B.* Entsteht neben der bei 184° schmelzenden γ-Form aus Benzalacetophenon beim Behandeln mit 4-Phenylsemicarbazid-hydrochlorid und Kaliumacetat in verd. Alkohol (HEILBRON, WILSON, *Soc.* **103**, 1513). Aus dem α-Semicarbazon des Benzalacetophenons bei 5 Minuten währender Einw. von siedendem Anilin (H., W., *Soc.* **103**, 1511). Entsteht in geringer Menge aus der bei 184° schmelzenden γ-Form beim Kochen mit Eisessig (H., W.). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 193°. Absorptionsspektrum in Alkohol und in Natriumäthylat-Lösung: H., W., *Soc.* **103**, 1507. — Geht am Licht, besonders schnell bei höherer Temperatur, in eine gelbe Form von gleichem Schmelzpunkt (δ-Form) über, die beim Umkrystallisieren aus allen Lösungsmitteln in die α-Form zurückverwandelt wird. Die Lösungen des α-Phenylsemicarbazons nehmen beim Erhitzen eine gelbe Färbung an, die beim Abkühlen wieder verschwindet. Beim Erhitzen der α-Form mit Eisessig bildet sich die bei 184° schmelzende γ-Form. Liefert beim Kochen mit Anilin sowie beim Erhitzen mit Salzsäure 3.5-Diphenyl-pyrazolin-carbonsäure-(1)-anilid.

b) Form vom Schmelzpunkt 184°, γ-Phenylsemicarbazon. *B.* Neben der bei 193° schmelzenden α-Form aus Benzalacetophenon beim Behandeln mit 4-Phenyl-semicarbazid-hydrochlorid und Kaliumacetat in verd. Alkohol (HEILBRON, WILSON, *Soc.* **103**, 1513). Aus dem α-Semicarbazon des Benzalacetophenons bei halbstündigem Erhitzen mit Anilin (H., W.). Aus dem α-Semicarbazon des Benzalacetophenons beim Erhitzen mit Anilin während 5—30 Minuten (H., W.). Aus der bei 193° schmelzenden α-Form beim Kochen mit Eisessig (H., W.). — Krystalle (aus Benzol und Petroläther). F: 184°. Absorptionsspektrum in Alkohol und in Natriumäthylat-Lösung: H., W., *Soc.* **103**, 1508. — Wandelt sich am Licht in eine gelbe Form von gleichem Schmelzpunkt (β-Form) um. Beim Kochen mit Eisessig entsteht die α-Form in geringer Menge. Liefert beim Kochen mit Anilin sowie beim Erhitzen mit Salzsäure 3.5-Diphenyl-pyrazolin-carbonsäure-(1)-anilid.

Dibenzalaceton-phenylsemicarbazon $C_{24}H_{21}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH:CH \cdot C_6H_5)_2$. Gelbliches Krystallpulver. F: 157° (BORSCHE, *A.* **375**, 173 Anm.). Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — Färbt sich am Licht dunkel.

Isonitrosoaceton-phenylsemicarbazon $C_{10}H_{12}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Beim Eintragen von Isonitrosoaceton-semicarbazon in siedendes Anilin (DEY, *Soc.* **105**, 1043). — Nadeln (aus Eisessig). F: 231°. Unlöslich in Alkalien. — Die Lösung in verd. Alkohol gibt mit Ferrosulfat eine violette Färbung.

[d - Campher] - chinon - phenylsemicarbazon - (3) $C_{17}H_{21}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C\begin{matrix} \diagdown \\ | \\ OC\diagup \end{matrix}C_8H_{14}$.

a) α-Form, α-[d-Campher]-chinon-phenylsemicarbazon-(3). Zur Konfiguration vgl. FORSTER, ZIMMERLI, *Soc.* **97**, 2164. — *B.* Entsteht neben der β-Form aus beiden Formen des [d-Campher]-chinon-semicarbazons-(3) beim Erhitzen mit Anilin (F., Z., *Soc.* **97**, 2174). Die α-Form bildet sich auch neben der β-Form aus [d-Campher]-chinon beim Erhitzen mit 4-Phenyl-semicarbazid in Methanol (F., Z.). Frei von β-Form entsteht die α-Form aus α-[d-Campher]-chinon-hydrazon-(3) beim Erwärmen mit Phenylisocyanat in Benzol auf dem Wasserbad (F., Z.). Aus der β-Form beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (F., Z.). — Tafeln mit $^1/_2$ CH_4O (aus Methanol). F: 211° (F., Z.). Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Petroläther (F., Z.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: F., Z. $[\alpha]_D$: +229,3° (in

Chloroform; c = 0,9) (F., Z.). Absorptionsspektrum von Lösungen: LANKSHEAR, LAPWORTH, *Soc.* **99**, 1786. — Löst sich nicht in kalter wäßriger Alkalilauge; beim Erhitzen mit Lauge löst sich die Substanz unter Auftreten einer gelben Färbung (F., Z.). Geht beim Erhitzen mit Anilin zu etwa $^1/_3$ in die β-Form über (F., Z.).

b) β-Form, β-[d-Campher]-chinon-phenylsemicarbazon-(3). Zur Konfiguration vgl. FORSTER, ZIMMERLI, *Soc.* **97**, 2164. — *B.* Neben der α-Form aus beiden Formen des d-[Campher]-chinon-semicarbazons-(3) beim Erhitzen mit Anilin (F., Z., *Soc.* **97**, 2175). Beim Erhitzen von [d-Campher]-chinon mit 4-Phenyl-semicarbazid in Methanol, neben der α-Form (F., Z.). Die β-Form entsteht frei von α-Form aus β-[d-Campher]-chinon-hydrazon-(3) beim Erhitzen mit Phenylisocyanat in Benzol (F., Z.). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 161° (F., Z.). $[\alpha]_D$: +191,9° (in Chloroform; c = 0,8) (F., Z.). Absorptionsspektrum von Lösungen: LANKSHEAR, LAPWORTH, *Soc.* **99**, 1786. — Wandelt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die α-Form um (F., Z.). Geht beim Erhitzen mit Anilin zu etwa $^2/_3$ in die α-Form über (F., Z.).

Carbanilsäurederivat des [d-Campher]-chinon-oxim-(3)-phenylsemicarbazons-(2) $C_{24}H_{27}O_3N_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{10}H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [d-Campher]-chinon-oxim-(3)-hydrazon-(2) und Phenylisocyanat in Benzol (FORSTER, KUNZ, *Soc.* **105**, 1725). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 134—135°.

Carbanilsäurederivat des [d-Campher]-chinon-oxim-(2)-phenylsemicarbazons-(3) $C_{24}H_{27}O_3N_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{10}H_{14}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [d-Campher]-chinon-oxim-(2)-hydrazon-(3) und Phenylisocyanat in Benzol (FORSTER, KUNZ, *Soc.* **105**, 1722). — Blättchen (aus Alkohol). F: 217° (Zers.). $[\alpha]_D$: +137,7° (in Chloroform; c = 0,9).

Phenylglyoxal-oxim-phenylsemicarbazon, Phenylsemicarbazon des Isonitrosoacetophenons $C_{15}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Beim Eintragen von Isonitrosoacetophenon-semicarbazon in siedendes Anilin (DEY, *Soc.* **105**, 1045). — Krystalle (aus Eisessig). F: 176° (Zers.). — Wird beim Behandeln mit Alkalien gelb, ohne sich zu lösen; zersetzt sich beim Kochen mit starken Alkalien.

4-Phenyl-1-anisal-semicarbazid, Anisaldehyd-phenylsemicarbazon $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd und 4-Phenyl-semicarbazid (BORSCHE, GERHARDT, *B.* **47**, 2910). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 175—177°.

Phenylsemicarbazon des β-Hydrojuglons $C_{17}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_{10}H_6(OH)_2$. *B.* Aus β-Hydrojuglon (Ergw. Bd. VI, S. 558) und 4-Phenyl-semicarbazid in Alkohol (WILLSTÄTTER, WHEELER, *B.* **47**, 2800). — Hellgelbe Nadeln (aus Aceton oder Xylol). Verkohlt bei 243°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Äther, schwer löslich in heißem Alkohol und Benzol. — Wird beim Kochen mit Schwefelsäure zersetzt.

5.8-Dioxy-2.3-dihydro-naphthochinon-(1.4)-monophenylsemicarbazon $C_{17}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_{10}H_6O(OH)_2$. Zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. Ergw. Bd. VI, S. 573. — *B.* Aus 1 Mol 1.4.5.8-Tetraoxy-naphthalin und 1 Mol 4-Phenylsemicarbazid in Alkohol oder Chloroform (WHEELER, EDWARDS, *Am. Soc.* **38**, 390). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 218° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Xylol und Pyridin, löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln.

5.8-Dioxy-2.3-dihydro-naphthochinon-(1.4)-bis-phenylsemicarbazon (?) $C_{24}H_{22}O_4N_6 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:)_2C_{10}H_6(OH)_2$. Zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. Ergw. Bd. VI, S. 573. — *B.* Aus 1 Mol 1.4.5.8-Tetraoxy-naphthalin und 2 Mol Phenylsemicarbazid in Alkohol (WHEELER, EDWARDS, *Am. Soc.* **38**, 391). — Wurde nicht rein erhalten. Tafeln. Zersetzt sich bei 280—287°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aceton und Amylalkohol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

4-Phenyl-1-benzoyl-semicarbazid $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 383)*. *B.* Bei Einw. von Äthylnitrit auf Benzhydrazid in Alkohol, neben N.N'-Dibenzoylhydrazin (WEERMAN, *R.* **37**, 56 Anm. 2).

N.N'-Dianilinoformyl-hydrazin, Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-dianilid, Hydrazodicarbonanilid $C_{14}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 383)*. *B.* Aus Hydrazodicarbonazid (Ergw. Bd. III/IV S. 60), beim Erwärmen mit Anilin in Äther (STOLLÉ, *B.* **43**, 2470).

4-Phenyl-1-[allylthiocarbaminyl]-semicarbazid $C_{11}H_{14}ON_4S = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 4-Allyl-thiosemicarbazid und Phenylisocyanat in Benzol (BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90**, 271). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192°. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure das Phenylsemicarbazon des 5-Methyl-thiazolidons-(2).

Anilinoformyl-dithiocarbazinsäure-methylester, 4-Phenyl-1-dithiocarbomethoxy-semicarbazid $C_9H_{11}ON_3S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CS_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Dithiocarbazinsäuremethylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 86) und Phenylisocyanat in Benzol (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 352). — Nadeln (aus Alkohol). Erweicht gegen 186°; F: 190° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Chloroform und siedendem Wasser, leichter löslich in Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Benzol und Äther. Löst sich in verdünnten wäßrigen Laugen. — Liefert beim Behandeln mit Benzylchlorid das bei 146—147° schmelzende Phenylsemicarbazon des Dithiokohlensäure-methylester-benzylesters.

Anilinoformyl-dithiocarbazinsäure-benzylester $C_{15}H_{15}ON_3S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CS_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dithiocarbazinsäurebenzylester (Ergw. Bd. VI, S. 229) und Phenylisocyanat (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 352). — Nadeln. F: 184° (Zers.). Die Löslichkeit ist ähnlich der des Anilinoformyl-dithiocarbazinsäure-methylesters. — Liefert bei Einw. von Methyljodid das bei 156—157° schmelzende Phenylsemicarbazon des Dithiokohlensäure-methylester-benzylesters.

Phenylsemicarbazone des Dithiokohlensäure - methylester - benzylesters $C_{16}H_{17}ON_3S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(S\cdot CH_3)\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

a) Tieferschmelzende Form. *B.* Aus Anilinoformyl-dithiocarbazinsäure-methylester und Benzylchlorid in Gegenwart von alkoh. Kali (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 353). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146—147°. Leicht löslich in heißem Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Äther. — Über das Verhalten beim Erhitzen auf 160° sowie beim Kochen mit Alkalien vgl. B.

b) Höherschmelzende Form. *B.* Aus Anilinoformyl-dithiocarbazinsäure-benzylester und Methyljodid in Gegenwart von alkoh. Kali (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 353). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 156—157°. Die Löslichkeit ist ähnlich der der tieferschmelzenden Form. — Über das Verhalten beim Erhitzen auf 160° sowie beim Kochen mit Alkalien vgl. B.

Lävulinsäure-phenylsemicarbazon $C_{12}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Lävulinsäure und 4-Phenyl-semicarbazid-hydrochlorid in Wasser bei Gegenwart von Natriumacetat (BORSCHE, *B.* **49**, 2541). — Nadeln (aus Alkohol.) F: 185° bis 186° (Zers.). Löslich in wäßr. Ammoniak.

β-Phenyl-γ-cinnamoyl-propan-α.α-dicarbonsäure-diäthylester-phenylsemicarbazon $C_{31}H_{33}O_5N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH{:}CH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus β-Phenyl-γ-cinnamoyl-propan-α.α-dicarbonsäure-diäthylester beim Erwärmen mit 4-Phenyl-semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol (BORSCHE, *A.* **375**, 172). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. — Wird am Licht gelb.

Carbanilsäureazid $C_7H_6ON_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N_3$ *(S. 386)*. *B.* Aus Phenylisocyanat und Stickstoffwasserstoffsäure in Äther (OLIVERI-MANDALÀ, NOTO, *G.* **43** I, 311). — Riecht stechend. F: 102—103°. — Liefert beim Behandeln mit konz. Alkali in der Kälte N.N'-Diphenyl-harnstoff (O.-M., N.). Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure entsteht Anilin (O.-M., N.). Beim Behandeln mit Äthylmagnesiumjodid in Äther erhält man Propionsäureanilid, mit Phenylmagnesiumbromid in Äther Benzanilid (O.-M., *G.* **44** I, 669).

c) Schwefel- und Selen-Analoga der Carbanilsäure und ihre Derivate, die lediglich durch Veränderung der CO·SH, CS·OH, CS·SH, CSe·OH-Gruppen entstanden sind.

α) Kupplungsprodukte aus Monothiocarbanilsäure und organischen Komponenten.

Thiocarbanilsäure-O-methylester $C_8H_9ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 386)*. *B.* Durch Einw. von Natriummethylat auf Phenylsenföl (ROSHDESTWENSKI, Ж. **41**, 1443; *C.* **1910** I, 910). — F: 92,5—93,5° (R.), 93—94° (BETTSCHART, BISTRZYCKI, *Helv.* **2**, 131).

Thiocarbanilsäure-O-äthylester, Phenylthiourethan vom Schmelzpunkt 68—72°, „Xanthogenanilid" $C_9H_{11}ONS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 386)*. *B.* Aus Schwefligsäure-äthylxanthogensäure-anhydrid (Ergw. Bd. III/IV, S. 85) und Anilin in alkoh. Lösung (RICHTER, *B.* **49**, 1027). Zur Bildung aus Äthylxanthogenessigsäure und Anilin vgl. HOLMBERG, *J. pr.* [2] **84**, 639. Durch Einw. von Natriumäthylat auf Phenylsenföl (ROSHDESTWENSKI, Ж. **41**, 1444; *C.* **1910** I, 910). Durch Erhitzen von 4-Oxo-2-thion-3-phenyl-oxazolidin mit Natriumäthylat-Lösung (Ho., *J. pr.* [2] **84**, 675). — $AgC_9H_{10}ONS$. Nadeln (aus Brombenzol). F: 206° (unkorr.) (SCHNEIDER, CLIBBENS, *B.* **47**, 2220). Leicht löslich in Acetylentetrachlorid, Brombenzol und siedendem Xylol, schwer in Chloroform und siedendem Benzol, unlöslich in Alkohol, Äther und Wasser.

Thiocarbanilsäure-O-butylester $C_{11}H_{15}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Natriumbutylat auf Phenylsenföl in Xylol (DOURIS, *Bl.* [4] **9**, 924). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 53°. Leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol, schwer löslich in Petroläther.

Thiocarbanilsäure-O-allylester $C_{10}H_{11}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Einw. von Natrium-allylalkoholat auf Phenylsenföl in Benzol + Xylol (ROSHDESTWENSKI, Ж. **41**, 1445; *C.* **1910** I, 910). — Nadeln (aus Ligroin). F: 64,5—65,5°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Thiocarbanilsäure-O-[l-menthylester] $C_{17}H_{25}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Einw. von Natrium-l-menthylat auf Phenylsenföl in Xylol (ROSHDESTWENSKI, Ж. **41**, 1447; *C.* **1910** I, 910). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 74—75°. $[\alpha]_D^{20}$: —63,07° (in Alkohol; c = 5).

Thiocarbanilsäure-O-phenylester $C_{13}H_{11}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot C_6H_5$ *(S. 388)*. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Phenol und Phenylsenföl durch 24-stdg. Erhitzen auf 80° oder durch mehrtägiges Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur (SCHNEIDER, WREDE, *B.* **47**, 2040). — Nadeln (aus Chloroform). F: 142° (unkorr.). Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig. — Zersetzt sich bei der Einw. von Wasser bei ca. 30° in Phenol und Phenylsenföl. — $AgC_{13}H_{10}ONS$. Bronzegelbe Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 186° (unkorr.). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Alkohol, Äther und Wasser.

Thiocarbanilsäure-O-benzylester $C_{14}H_{13}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Natrium-benzylalkoholat auf Phenylsenföl in Xylol (ROSHDESTWENSKI, Ж. **41**, 1446; *C.* **1910** I, 910). — Krystalle (aus Alkohol). F: 82—82,5°.

Thiocarbanilsäure-O-[α-phenyl-n-heptylester] $C_{20}H_{25}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von α-Phenyl-n-heptylalkohol und Phenylsenföl (COLACICCHI, *R. A. L.* [5] **19** II, 602). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 147°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Thiocarbanilsäure-O-benzhydrylester $C_{20}H_{17}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Phenylsenföl auf Benzhydrolnatrium in Benzol + Xylol (BETTSCHART, BISTRZYCKI, *Helv.* **2**, 119). — Prismen (aus Alkohol-Aceton + etwas Wasser). Zersetzt sich bei 123—123,5°. Sehr leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff, leicht in Alkohol, schwer in Ligroin. — Lagert sich bei raschem Erhitzen auf 130—135° in Thiocarbanilsäure-S-benzhydrylester um; beim Erhitzen auf 170—230° erfolgt dagegen Zersetzung unter Bildung von N.N'-Diphenyl-harnstoff und einem blauen Produkt. Bei der Einw. von Salzsäure (D: 1,19) bei gewöhnlicher Temperatur sowie beim Kochen mit Eisessig oder mit geringen Mengen Äthylbromid oder Diphenylbrommethan in Benzol oder mit Benzhydrylacetat in Toluol entsteht Thiocarbanilsäure-S-benzhydrylester. Wird durch starke wäßrig-alkoholische Kalilauge quantitativ zu Benzhydrol verseift. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen der Lösung in Braun übergeht.

Thiocarbanilsäure-S-benzhydrylester $C_{20}H_{17}ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Thiocarbanilsäure-O-benzhydrylester durch rasches Erhitzen auf 130—135°, durch Kochen mit Eisessig oder mit geringen Mengen Äthylbromid oder Diphenylbrommethan in Benzol oder mit Benzhydrylacetat in Toluol oder durch Einw. von Salzsäure (D: 1,19) bei gewöhnlicher Temperatur (BETTSCHART, BISTRZYCKI, *Helv.* **2**, 122). Durch Erwärmen von Thiocarbanilsäure-S-[α-carboxy-benzhydrylester] mit Pyridin auf ca. 60° (BECKER, BISTRZYCKI, *Helv.* **2**, 113). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135—136°. Leicht löslich in siedendem Eisessig oder siedendem Benzol, sehr wenig in Petroläther. Unlöslich in kalter verdünnter Alkalilauge. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung; beim Erwärmen der Lösung wird Kohlendioxyd entwickelt.

Thiocarbanilsäureester des Oxy-äthoxy-phenyl-perinaphthindens (Ergw. Bd. VI, S. 518) $C_{28}H_{23}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot C_{13}H_7(C_6H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Phenylsenföl und Oxy-äthoxy-phenyl-perinaphthinden im Rohr auf 140—150° (CALDERARO, *G.* **43** II, 635). — Gelbbraune Tafeln (aus Alkohol). F: 128—129°. Mäßig löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Essigester und Chloroform.

Monocarbanilsäureester des [β.β-Dimercapto-vinyl]-phenyl-ketons $C_{16}H_{13}O_2NS_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot C(SH):CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylisocyanat und [β.β-Dimercapto-vinyl]-phenyl-keton in Benzol (KELBER, SCHWARZ, *B.* **45**, 143). — Nadeln. F: 94° (Zers.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther. Löslich in Alkalien. — Gibt bei vorsichtigem Erwärmen die Verbindung $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:C{<}{}^{S}_{S}{>}C:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2769).

Thiocarbanilsäure-O-carboxymethylester, Thiocarbanilsäurederivat der Glykolsäure $C_9H_9O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Dithiokohlensäure-O.S-bis-carboxymethylester und Anilin in Wasser bei ca. 80° (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **84**, 660). Durch Einw. von Alkalilauge auf 4-Oxo-2-thion-3-phenyl-oxazolidin (Syst. No. 4298) (H., *J. pr.* [2] **84**, 663). — Krystalle mit 1 Mol Krystallessigsäure (aus Essigsäure). Verwittert an der Luft. Die vollständig verwitterten Krystalle schmelzen bei 111—112° (schwache Gasentwicklung). Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Liefert bei mehrtägigem Erhitzen in neutraler Lösung, schneller in alkal. Lösung, N.N'-Diphenyl-thioharnstoff, Glykolsäure, Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd. Beim Erhitzen mit Wasser oder besser mit Essigsäure entsteht 4-Oxo-2-thion-3-phenyl-oxazolidin (Syst. No. 4298). 4-Oxo-2-thion-3-phenyl-oxazolidin entsteht auch bei dem Versuch, Thiocarbanilsäure-O-carboxymethylester durch Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure zu verestern. Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in mit Soda neutralisierter Lösung unter Einleiten von Kohlendioxyd das Carbanilsäurederivat der Glykolsäure. Beim Erhitzen mit überschüssigem konz. Ammoniak entsteht Phenylthioharnstoff. — $NaC_9H_8O_3NS$. Krystalle. — $Ba(C_9H_8O_3NS)_2 + 3H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser.

Thiocarbanilsäure-S-[α-carboxy-benzhydrylester], Carbanilsäurederivat der Thiobenzilsäure $C_{21}H_{17}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Phenylsenföl auf Benzilsäure in Eisessig in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 0° (BECKER, BISTRZYCKI, *B.* **47**, 3151). — Krystalle (aus verd. Methanol). Zersetzt sich bei 140,5° unter bläulicher Färbung. Leicht löslich in siedendem Methanol und kaltem Aceton, ziemlich schwer in siedendem Benzol. — Geht beim Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure in 2.4-Dioxo-3.5.5-triphenyl-thiazolidin (Syst. No. 4298) über (BE., BI., *Helv.* **2**, 114). Liefert beim Kochen mit sehr verd. Alkali Thiobenzilsäure, Anilin und Kohlendioxyd. Bei längerer Einw. von kalter verdünnter Sodalösung entsteht N.N'-Diphenyl-harnstoff. Gibt beim Erwärmen mit Pyridin auf 60° Thiocarbanilsäure-S-benzhydrylester (BE., BI., *Helv.* **2**, 113). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die bald in Braunrot übergeht.

β) Kupplungsprodukte aus Monothiocarbanilsäure und Ammoniak.

Phenylthioharnstoff $C_7H_8N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ *(S. 388)*. *B.* Geschwindigkeit der Bildung aus Anilin und Ammoniumrhodanid bei 130°: DUNSTAN, MUSSELL, *Soc.* **99**, 567. — Adsorption aus wäßr. Lösung durch Kohle: FREUNDLICH, BJERCKE, *Ph. Ch.* **91**, 11. Einfluß auf die Koagulation von Eisenhydroxyd-Sol durch Elektrolyte: FR., RONA, *Bio. Z.* **81**, 88, 96. Löslichkeit in Alkohol und in alkoh. Salzlösungen bei 28°: THORIN, *Ph. Ch.* **89**, 689. — Wird in wäßr. Lösung beim Schütteln mit Blutkohle an der Luft oxydiert (FR., B., *Ph. Ch.* **91**, 2); Geschwindigkeit dieser Reaktion: FR., B. Liefert bei der elektrolytischen Oxydation in konz. Salzsäure unter Kühlung das Hydrochlorid des Diphenyl-formamidin-disulfids $C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot S\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_5$, das bei Berührung mit Wasser unter Bildung von Phenylthioharnstoff und Schwefel zersetzt wird (FICHTER, BRAUN, *B.* **47**, 1528). Geschwindigkeit der Reaktionen mit Methyljodid, Äthylbromid und Äthyljodid in verd. Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, GRINI, *Z. El. Ch.* **19**, 230; mit Methyljodid in Aceton und mit Äthyljodid in Methanol bei 25°: GO., HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 345. Phenylthioharnstoff gibt mit Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure je nach den Bedingungen eine Verbindung $C_8H_{10}ON_2S + HCl$, die bei der Einw. von Soda in eine Verbindung $C_8H_8N_2S$ (F: 159—160°) übergeht, oder ein Produkt, das durch Soda in eine Verbindung $C_9H_{10}ON_2S$ (F: ca. 105°) übergeführt wird; bei der analogen Reaktion mit Paraldehyd entsteht eine Verbindung $C_9H_{10}N_2S$ (F: 166—167°) (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **109**, 1256). — *Bestimmung.* Durch Fällung des Schwefels mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung als Silbersulfid und Titration des überschüssigen Silbernitrats mit Ammoniumrhodanid (ROTHMUND, *Ph. Ch.* **33**, 404; BILTZ, *Ph. Ch.* **43**, 42). Bestimmung von Phenylthioharnstoff in alkoh. Lösung durch Einw. von Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung und Fällung der entstandenen Schwefelsäure als Bariumsulfat: THORIN, *Ph. Ch.* **89**, 690. — $C_7H_7N_2S\cdot HgNO_2 + HgO$. *B.* Aus Quecksilbernitrit und Phenylthioharnstoff (RÂY, GUHA, *Soc.* **115**, 265). Tiefgelb. — $3C_7H_8N_2S + BiCl_3$. Gelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 157—158°; schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform, Äther und Benzol; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (VANINO, MUSSGNUG, *B.* **50**, 22).

S. 390, Zeile 1—2 v. o. statt „5-Oxo-2-phenylimino-thiazoltetrahydrid $C_6H_5\cdot N:C\langle\begin{smallmatrix}S-CO\\NH\cdot CH_2\end{smallmatrix}$" *lies „2-Phenylimino-thiazolidon-(4)* $C_6H_5\cdot N:C\langle\begin{smallmatrix}S-CH_2\\NH\cdot CO\end{smallmatrix}$".

N.N-Dimethyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 390)*. Geschwindigkeit der Addition von Methyljodid in absol. Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 343.

N-Äthyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$ *(S. 390).* Geschwindigkeit der Addition von Methyljodid und Äthyljodid in absol. Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 343. Liefert mit Äthylenbromid bei 95° das Hydrobromid des S.S'-Äthylen-bis-[N-äthyl-N'-phenyl-isothioharnstoffs] (KUČERA, *M.* **35**, 150).

N-[β-Azido-äthyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_9H_{11}N_5S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N_3$. *B.* Aus β-Azido-äthylamin und Phenylsenföl in Benzol (FORSTER, NEWMAN, *Soc.* **99**, 1281). — Tafeln (aus Petroläther). F: 64°. Leicht löslich in Methanol, Chloroform, Aceton, Essigester und Benzol, schwer in Petroläther und siedendem Wasser.

N.N-Diäthyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{11}H_{16}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenylsenföl und Diäthylamin in Alkohol (STIEGER, *M.* **37**, 649). — Hellgelbes Öl. Kp_{15-16}: 182°.

N-[γ-Azido-propyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{10}H_{13}N_5S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N_3$. *B.* Aus γ-Azido-propylamin und Phenylsenföl in Benzol (FORSTER, WITHERS, *Soc.* **101**, 492). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 59°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Äther, Benzol und heißem Wasser, unlöslich in Petroläther.

N-[γ.η-Dimethyl-n-octyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{17}H_{28}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)_2$. F: 78—79° (WALLACH, BEHNKE, *A.* **389**, 197).

N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{10}H_{12}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ *(S. 391).* Viscosität bei 100° und 125°: KURNAKOW, KWJAT, Ж. **46**, 1375; *Ph. Ch.* **88**, 402. Viscosität von Gemischen mit Allylsenföl und Anilin, auch in Gegenwart von Toluol: KU., KW. — Geschwindigkeit der Addition von Methyljodid in Methanol, absolutem Alkohol, Isobutylalkohol, Aceton und Nitrobenzol und von Äthyljodid in Methanol und absol. Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 343. Bei der Einw. von 1 Mol Benzoylchlorid auf eine Lösung von je 1 Mol N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoff und Pyridin in Benzol entsteht N-Allyl-N'-phenyl-N'-benzoyl-thioharnstoff (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 137). Liefert beim Kochen mit Pyridin 2-Phenylimino-5-methyl-thiazolidin (Syst No. 4271) (RAFFO, ROSSI, *G.* **45** I, 33).

N-[β-Chlor-allyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{10}H_{11}N_2ClS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CCl:CH_2$ *(S. 392).*

S. 392, Zeile 14 v. o. statt „thioharnstoff" lies „senföl".

N-[dl-Isomenthyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{17}H_{26}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. READ, COOK, SHANNON, *Soc.* **1926**, 2225). — Prismen (aus Methanol). F: 136—137° (WALLACH, *A.* **397**, 218), 137° (R., C., SH., *Soc.* **1926**, 2232).

N-[β-Thujamenthyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{17}H_{26}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_5H_6(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Essigester). F: 183°; sehr wenig löslich in Alkohol (WALLACH, *A.* **408**, 175).

N-Isothujyl-N'-phenyl-thioharnstoff(?) $C_{17}H_{24}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_{10}H_{17}$. F: 151—152° (WALLACH, *A.* **408**, 173).

N.N'-Diphenyl-thioharnstoff, Thiocarbanilid $C_{13}H_{12}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 394).* *B.* Beim Kochen von Anilin und Schwefelkohlenstoff mit Pyridin (FRY, *Am. Soc.* **35**, 1541). Durch Einw. von 0,5 Mol Jod auf 1 Mol Anilin und 2 Mol Pyridin in überschüssigem Schwefelkohlenstoff (F., *Am. Soc.* **35**, 1544). Aus Anilin und Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Nitrobenzol oder Arsensäure (KRULLA, *B.* **46**, 2669, 2671). Aus Anilin und Schwefligsäure-äthylxanthogensäure-anhydrid (Ergw. Bd. III/IV, S. 85) in alkoh. Lösung (RICHTER, *B.* **49**, 1027). Durch Erhitzen von Trithiokohlensäure-dimethylester mit Anilin auf 130° (DELÉPINE, SCHVING, *Bl.* [4] **7**, 898). Beim Erhitzen von Phenylsenföl mit Harnstoff oder Thioharnstoff (PIERONI, *G.* **42** II, 183). — *Darst.* Man kocht eine Mischung von 40 g Anilin, 50 cm³ Schwefelkohlenstoff und 17 g Pyridin 3 Stunden und entfernt den Überschuß von Schwefelkohlenstoff und Pyridin durch Wasserdampf-Destillation; Ausbeute 85,6% der Theorie (F., *Am. Soc.* **35**, 1541). — Dichte und Viscosität von Lösungen in Pyridin bei 25°: DUNSTAN, MUSSELL, *Soc.* **97**, 1939. Absorptionsspektrum alkoh. Lösungen: PURVIS, *Soc.* **105**, 1373. — Gibt beim Erhitzen mit Eisenpulver in Maschinenöl auf 280° Benzonitril und Anilin (BAYER & Co., D. R. P. 259363; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 203). Benzonitril wurde in sehr geringer Menge auch bei der Destillation von Thiocarbanilid mit Kupferpulver erhalten (WEITH, *B.* **6**, 421; vgl. MERZ, WEITH, *Z.* **1868**, 513; **1869**, 588). Beim Erhitzen mit Eisenhydroxyd entstehen Anilin, Eisensulfid, Schwefel und Kohlendioxyd neben Schwefelwasserstoff und etwas Ammoniak (M. MAYER, FEHLMANN, *C.* **1910** II, 929). Einw. von Quecksilberchlorid in siedender alkoholischer Lösung: RÂY, SEN, *Soc.* **115**, 555. Reaktion mit Quecksilbernitrit: R., GUHA, *Soc.* **115**, 266. Geschwindigkeit der Addition von Methyljodid in absol. Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, GRINI, *Z. El. Ch.* **19**, 233. Diphenylthioharnstoff gibt mit

Formaldehyd bei der Einw. von Chlorwasserstoff eine Verbindung $C_{14}H_{14}ON_2S + HCl$, mit Acetaldehyd analog eine Verbindung $C_{15}H_{16}ON_2S + HCl$ (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **109**, 1257; vgl. dagegen OPFERMANN, *Ch. Z.* **29**, 1075). Liefert beim Kochen mit Pyridin N.N'.N''-Triphenyl-guanidin und Anilin (RAFFO, ROSSI, *G.* **44** I, 107); mit Piperidin erhält man außerdem das Piperidinsalz der Piperidin-N-dithiocarbonsäure (RA., BALDUZZI, *G.* **47** I, 68, 72).

N-[β-Oxy-propyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{10}H_{14}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot OH$ *(S. 398)*. F: 108—109° (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 809).

N-[β-Methylmercapto-propyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{11}H_{16}N_2S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von β-Methylmercapto-propylsenföl mit Anilin (MYLIUS, *B.* **49**, 1100). — Krystalle (aus Ligroin). F: ca. 48—53°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

N-[β-Oxy-isopropyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{10}H_{14}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen von salzsaurem β-Oxy-isopropylamin und Phenylsenföl in Natronlauge und etwas Alkohol (GABRIEL, *B.* **49**, 2122). — Prismen (aus Wasser). F: 141—142°. Unlöslich in verd. Säuren, löslich in rauchender Salzsäure. — Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° entsteht 2-Phenylimino-4-methyl-thiazolidin (Syst. No. 4271).

N-[γ-Methylsulfon-propyl]-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{11}H_{16}O_2N_2S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Cheirolin (Ergw. Bd. III/IV, S. 436) und Anilin in Alkohol (SCHNEIDER, *A.* **375**, 238). Aus Phenylsenföl und γ-Methylsulfon-propylamin (SCH.). — Prismen (aus Alkohol). F: 136°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

N-Methoxymethyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_9H_{12}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methanol auf N-Äthoxymethyl-N'-phenyl-thioharnstoff oder N-Isoamyloxymethyl-N'-phenyl-thioharnstoff (JOHNSON, GUEST, *Am. Soc.* **32**, 1284). — Krystalle. F: 133°.

N-Äthoxymethyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{10}H_{14}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 399)*. *B.* Durch Einw. von Alkohol auf N-Isoamyloxymethyl-N'-phenyl-thioharnstoff (JOHNSON, GUEST, *Am. Soc.* **32**, 1284). — Liefert bei der Einw. von Methanol N-Methoxymethyl-N'-phenyl-thioharnstoff, bei der Einw. von Isoamylalkohol N-Isoamyloxymethyl-N'-phenyl-thioharnstoff.

N-Isoamyloxymethyl-N'-phenyl-thioharnstoff $C_{13}H_{20}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_5H_{11}$ *(S. 399)*. *B.* Durch Einw. von Isoamylalkohol auf N-Äthoxymethyl-N'-phenyl-thioharnstoff (JOHNSON, GUEST, *Am. Soc.* **32**, 1284). — Bei der Einw. von Methanol entsteht N-Methoxymethyl-N'-phenyl-thioharnstoff, bei der Einw. von Alkohol N-Äthoxymethyl-N'-phenyl-thioharnstoff.

N-Phenyl-N'-acetyl-thioharnstoff $C_9H_{10}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 400)*. *B.* Aus N-Phenyl-N-acetyl-thioharnstoff durch Erhitzen der alkoh. Lösung mit Salzsäure (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **101**, 563). — Gibt mit Chloracetylchlorid auf dem Wasserbad 2-Phenylimino-thiazolidon-(4) $\begin{matrix} H_2C—S \\ OC—NH \end{matrix}\!\!>C:N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4298), teils als freie Base, teils als Hydrochlorid (D., T., *Soc.* **101**, 562). Wird durch Chloressigsäureäthylester in siedender alkoholischer Lösung nicht verändert.

N-Phenyl-thioharnstoff-N'-carbonsäure-[2-methoxy-phenylester], α-Phenyl-monothioallophansäure-[2-methoxy-phenylester] $C_{15}H_{14}O_3N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Phenyl-N'-acetyl-thioharnstoff und Chlorameisensäure-[2-methoxy-phenylester] (DORAN, DIXON, *Soc.* **87**, 343). — F: 154—155°.

Anilinothioformyl-guanidin, N-Phenyl-N'-guanyl-thioharnstoff $C_8H_{10}N_4S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen *(S. 403)*. Spaltet mit Natriumhypobromit 1 Atom Stickstoff ab (v. CORDIER, *M.* **33**, 784).

N-Phenyl-N'-diäthoxymethylen-thioharnstoff, Kohlensäure-diäthylester-[ω-phenyl-thioureid] $C_{12}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Kohlensäure-diäthylester-imid mit Phenylsenföl in trocknem Äther (HOUBEN, SCHMIDT, *B.* **46**, 2457). — Krystalle (aus Alkohol). F: 117—118°.

ω-Phenyl-thioureidoessigsäureäthylester, Anilinothioformyl-glycinäthylester, ω-Phenyl-thiohydantoinsäureäthylester $C_{11}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 405)*. *B.* Aus Carbäthoxymethyl-isothiocyanat (Ergw. Bd. III/IV, S. 480) und

Anilin durch Erwärmen in äther. Lösung (JOHNSON, HEMINGWAY, *Am. Soc.* **38**, 1556). — F: 89° (J., H.), 85° (BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* **10**, 143). — Gibt beim Erhitzen auf 150° 3-Phenyl-2-thiohydantoin (BR.).

α-[ω-Phenyl-thioureido]-propionsäureäthylester, Anilinothioformyl-dl-alaninäthylester $C_{12}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus inakt. [α-Carbäthoxy-äthyl]-isothiocyanat und Anilin ohne Lösungsmittel oder in Äther (JOHNSON, TICKNOR, *Am. Soc.* **40**, 645). Aus dl-Alanin-äthylester und Phenylsenföl in Äther (J., T.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 83—84°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

N-Anilinothioformyl-[l-asparaginsäure]-β-monoamid, N-Anilinothioformyl-l-asparagin $C_{11}H_{13}O_3N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Erwärmen des Kaliumsalzes des l-Asparagins mit Phenylsenföl in verd. Alkohol (BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* **10**, 145). — Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit Salzsäure entsteht 3-Phenyl-2-thiohydantoin-essigsäure-(5)-amid. — $KC_{11}H_{12}O_3N_3S$. Platten (aus Alkohol). F: 154°. Leicht löslich in Wasser, mäßig in siedendem Alkohol.

S-Methyl-N-phenyl-isothioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3):NH$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot NH_2$ *(S. 407)*. Geschwindigkeit der Bildung des Hydrojodids aus Phenylthioharnstoff und Methyljodid in verd. Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, GRINI, *Z. El. Ch.* **19**, 232; in Aceton bei 25°: Go., HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 346. — $C_8H_{10}N_2S + HI$. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser und absol. Alkohol bei 25°: Go., H., *Z. El. Ch.* **22**, 339; in verd. Alkohol bei 25°: Go., GR.

S-Methyl-N-äthyl-N'-phenyl-isothioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3): N \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf N-Äthyl-N'-phenyl-thioharnstoff (GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 340); Geschwindigkeit dieser Reaktion in absol. Alkohol bei 25°: G., H. — $C_{10}H_{14}N_2S + HI$. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser und absol. Alkohol bei 25°: G., H.

S-Methyl-N-phenyl-N'-carbaminyl-isothioharnstoff $C_9H_{11}ON_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3):N \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Eindampfen von S-Methyl-N-phenyl-N'-cyan-isothioharnstoff mit verd. Salzsäure (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 249). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156°.

S-Methyl-N-phenyl-N'-cyan-isothioharnstoff $C_9H_9N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3): N \cdot CN$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CN$ *(S. 408)*. Liefert beim Eindampfen mit verd. Salzsäure S-Methyl-N-phenyl-N'-carbaminyl-isothioharnstoff (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 249).

S-Äthyl-N-phenyl-isothioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot C_2H_5):NH$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot C_2H_5) \cdot NH_2$ *(S. 408)*. Geschwindigkeit der Bildung des Hydrobromids bezw. Hydrojodids aus Phenylthioharnstoff und Äthylbromid bezw. Äthyljodid in verd. Alkohol bzw. Methanol bei 25°: GOLDSCHMIDT, GRINI, *Z. El. Ch.* **19**, 230; Go., HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 345. — $C_9H_{12}N_2S + HBr$. Krystalle. F: 110° (Go., GR.). Elektrische Leitfähigkeit in verd. Alkohol bei 25°: Go., GR. — $C_9H_{12}N_2S + HI$. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser und absol. Alkohol bei 25°: Go., H., *Z. El. Ch.* **22**, 339; in verd. Alkohol bei 25°: Go., GR.

S.N-Diäthyl-N'-phenyl-isothioharnstoff $C_{11}H_{16}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot C_2H_5):N \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht durch Einw. von Äthyljodid auf N-Äthyl-N'-phenyl-thioharnstoff (GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 340); Geschwindigkeit dieser Reaktion in absol. Alkohol bei 25°: G., H. — $C_{11}H_{16}N_2S + HI$. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser und in absol. Alkohol bei 25°: G., H.

S. 408, Zeile 5—4 v. u. statt **„S[1]-Äthyl-N[3]-phenyl-isothiobiuret"** *lies* **„S[1]-Äthyl-N[3]-phenyl-isodithiobiuret"**.

N-Phenyl-S-p-tolyl-isothioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3):NH$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Aus Phenylcyanamid und p-Thiokresol in wenig Äther (ARNDT, *A.* **384**, 346). — Besitzt unangenehmen, schwach an Cocosnuß erinnernden Geruch. Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Unlöslich in verd. Essigsäure. — Liefert mit Benzoylchlorid in Pyridin N-Phenyl-S-p-tolyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff; mit Benzoylchlorid und Natronlauge wurde einmal eine bei 200° schmelzende Verbindung (vielleicht das Dibenzoylderivat) erhalten, in den meisten Fällen trat jedoch völlige Zersetzung ein. — $C_{14}H_{14}N_2S + HCl$. Nadeln. Schwer löslich in verd. Salzsäure. — $C_{14}H_{14}N_2S + HNO_3$. Nadeln. F: 132°. Schwer löslich.

N-Phenyl-S-p-tolyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff $C_{21}H_{18}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3):N \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-S-p-tolyl-isothioharnstoff und Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (ARNDT, *A.* **384**, 347). — Blättchen (aus Alkohol). F: 151,5°.

S.S'-Äthylen-bis-phenylisothioharnstoff $C_{16}H_{18}N_4S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen *(S. 410)*. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Erhitzen von Phenylthioharnstoff mit Äthylenbromid auf 110—125° (KUČERA, *M.* **35**, 147). — Das Hydrobromid liefert bei der Oxydation mit Bariumchlorat und 20%iger Salzsäure bei 50—70° das Bariumsalz der Äthan-disulfonsäure-(1.2). — $C_{16}H_{18}N_4S_2 + 2HBr$. F: 220° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Eisessig, schwer in Äther und Wasser. — Pikrat $C_{16}H_{18}N_4S_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 201°. Löslich in Eisessig, sehr wenig löslich in Aceton, fast unlöslich in Äther und Wasser.

S.S'-Äthylen-bis-[N-äthyl-N'-phenyl-isothioharnstoff] $C_{20}H_{26}N_4S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot C_2H_5)\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot C(:N\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus N-Äthyl-N'-phenyl-thioharnstoff und Äthylenbromid bei ca. 95° (KUČERA, *M.* **35**, 150). — $C_{20}H_{26}N_4S_2 + 2HBr$. Prismen (aus Alkohol + Äther), Nadeln (aus Wasser). F: 204—205° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Chloroform, Äther und Aceton.

N-Phenyl-isothioharnstoff-S-essigsäure, N-Phenyl-pseudothiohydantoinsäure $C_9H_{10}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C(NH_2)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 411)*. Liefert mit Benzaldehyd bei 140—150° 2-Phenylimino-5-benzal-thiazolidon-(4) (Syst. No. 4298) (DAINS, STEPHENSON, *Am. Soc.* **38**, 1843). Gibt beim Erhitzen mit N.N'-Diphenyl-formamidin auf 150—170° 2-Phenylimino-5-anilinomethylen-thiazolidon-(4).

γ) Kupplungsprodukte aus Monothiocarbanilsäure und Hydrazin usw.

Anilinothioformyl-hydrazin, 4-Phenyl-thiosemicarbazid $C_7H_9N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH_2$ *(S. 412)*. Bei der Einw. von salpetriger Säure entsteht Thiocarbanilsäureazid (FREUND, HEMPEL, *B.* **28**, 77; vgl. OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **44** I, 670).

N-Allyl-N-anilinothioformyl-hydrazin, 2-Allyl-4-phenyl-thiosemicarbazid $C_{10}H_{13}N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. BUSCH, OPFERMANN, WALTHER, *B.* **37**, 2318; B., SCHMIDT, *J. pr.* [2] **130**, 342. — *B.* Aus Allylhydrazin und Phenylsenföl (GABRIEL, *B.* **47**, 3032). — Krystalle (aus Alkohol). F: 122—123°.

4-Phenyl-1-β-butinyliden-thiosemicarbazid, Tetrolaldehyd-phenylthiosemicarbazon $C_{11}H_{11}N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot N:CH\cdot C:C\cdot CH_3$. *B.* Aus Tetrolaldehyd-hydrazon und Phenylsenföl (VIGUIER, *C. r.* **152**, 1493; *A. ch.* [8] **28**, 491). — Krystalle (aus Alkohol oder Alkohol + Äther). F: 114—116° (Zers.).

d-Caron-phenylthiosemicarbazon $C_{17}H_{23}N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot N:C_{10}H_{16}$. *B.* Aus Phenylsenföl und d-Caron-hydrazon (KISHNER, Ж. **43**, 1556; *C.* **1912** I, 1713). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 100—101°. Schwer löslich in Petroläther.

Diacetyl-oxim-phenylthiosemicarbazon $C_{11}H_{14}ON_4S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus Diacetyloximhydrazon und Phenylsenföl in Alkohol (DARAPSKY, SPANNAGEL, *J. pr.* [2] **92**, 286). — Fleischrote Nadeln (aus Alkohol). F: 201°. Sehr leicht löslich in Pyridin, ziemlich schwer in Alkohol, fast unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

4-Phenyl-1-[d-campheryliden-(3)]-thiosemicarbazid, [d-Campher]-chinon-phenylthiosemicarbazon-(3) $C_{17}H_{21}ON_3S = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ C:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5\end{array}\right.$. *B.* Durch Einw. von Phenylsenföl auf α-[d-Campher]-chinon-hydrazon-(3) in siedendem Alkohol oder auf β-[d-Campher]-chinon-hydrazon-(3) in Benzol bei Zimmertemperatur (FORSTER, ZIMMERLI, *Soc.* **99**, 490). — Gelbliche Blättchen (aus Benzol). F: 184°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Essigester und Benzol, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D$: +259,4° (in Chloroform; c = 1). Die Lösung in Natronlauge ist tiefgelb.

4-Phenyl-1-[3-oxy-benzal]-thiosemicarbazid, 3-Oxy-benzaldehyd-phenylthiosemicarbazon $C_{14}H_{13}ON_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 3-Oxy-benzalhydrazin und Phenylsenföl in absol. Alkohol bei gelindem Erwärmen (FRANZEN, EICHLER, *J. pr.* [2] **82**, 248). — Krystalle. F: 194°.

4-Phenyl-1-[3-methoxy-benzal]-thiosemicarbazid, 3-Methoxy-benzaldehyd-phenylthiosemicarbazon $C_{15}H_{15}ON_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methoxy-benzal-hydrazin und Phenylsenföl in absol. Alkohol bei Wasserbadtemperatur (FRANZEN, EICHLER, *J. pr.* [2] **82**, 250). — Nadeln. F: 153°.

4-Phenyl-1-[4-oxy-benzal]-thiosemicarbazid, 4-Oxy-benzaldehyd-phenyl-thiosemicarbazon $C_{14}H_{13}ON_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-benzal-hydrazin und Phenylsenföl in Benzol bei Wasserbadtemperatur (FRANZEN, EICHLER, *J. pr.* [2] **82**, 249). — Nadeln. F: 225°.

N-Anilinothioformyl-N'-cinnamoyl-hydrazin, 4-Phenyl-1-cinnamoyl-thiosemicarbazid $C_{16}H_{15}ON_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtsäure hydrazid und Phenylsenföl in Alkohol (MUCKERMANN, *J. pr.* [2] **83**, 528). — Krystalle (aus Alkohol). F: 146°. Fast unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter löslich in heißem Alkohol.

N-Anilinothioformyl-hydrazin-N'-dithiocarbonsäuremethylester, 4-Phenyl-thiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester $C_9H_{11}N_3S_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CS_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Dithiocarbazinsäuremethylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 86) und Phenylsenföl in warmer alkoholischer Lösung (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 360). — Blättchen (aus Methanol). F: 136—137° (Zers.). Löslich in siedendem Methanol, ziemlich schwer löslich in Alkohol, schwer in Benzol. Löslich in Sodalösung. — Liefert bei kurzem Erhitzen auf 140° 5-Anilino-2-methylmercapto-1.3.4-thiodiazol (Syst. No. 4577). Spaltet auch beim Kochen mit Alkali oder bei längerem Kochen der alkoh. Lösung Schwefelwasserstoff ab. Gibt mit Benzylchlorid in wäßrig-alkoholischer Kaliumcarbonat-Lösung 5-Anilino-2-benzylmercapto-1.3.4-thiodiazol.

N-Anilinothioformyl-hydrazin-N'-dithiocarbonsäurebenzylester, 4-Phenyl-thiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-benzylester $C_{15}H_{15}N_3S_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CS_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dithiocarbazinsäurebenzylester (Ergw. Bd. VI, S. 229) und Phenylsenföl in Alkohol beim Erwärmen (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 361). — Blättchen. F: 132° (Zers.). Leicht löslich in Aceton und Methanol, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Benzol. — Liefert beim Erhitzen auf 140° 5-Anilino-2-benzylmercapto-1.3.4-thiodiazol (Syst. No. 4577). Gibt mit Methyljodid und Kaliumcarbonat in verd. Alkohol 5-Anilino-2-methylmercapto-1.3.4-thiodiazol.

N-Allylaminothioformyl-N'-anilinothioformyl-hydrazin, 4-Allyl-1-anilinothioformyl-thiosemicarbazid, Hydrazin-N-thiocarbonsäureallylamid-N'-thiocarbonsäureanilid $C_{11}H_{14}N_4S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 4-Allyl-thiosemicarbazid und Phenylsenföl in siedendem Alkohol (BUSCH, LOTZ, *J. pr.* [2] **90**, 269). — Blättchen (aus Alkohol). F: 183°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, sehr wenig in Chloroform, Äther und Benzol. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 5-Allyl-imino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin (Syst. No. 4560) und Anilin.

N.N'-Dianilinothioformyl-hydrazin, Hydrazin-N.N'-bis-thiocarbonsäureanilid $C_{14}H_{14}N_4S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 414)*. Liefert beim Schmelzen 2.5-Bis-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin, 5-Phenylimino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin (Syst. No. 4560) und Anilin (BUSCH, SCHMIDT, *B.* **46**, 2243). Bei der Behandlung mit Quecksilberoxyd in Alkohol entsteht 2.5-Bis-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin (B., SCH., *B.* **46**, 2241).

S. 414, Zeile 19 v. u. statt „-1.2.4-thiodiazol-" lies „1.3.4-thiodiazol-".

N-Anilinothioformyl-hydrazin-N'.N'-diessigsäure-dimethylester, 4-Phenyl-thiosemicarbazid-diessigsäure-(1.1)-dimethylester $C_{13}H_{17}O_4N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Phenylsenföl auf Hydrazinodiessigsäuredimethylester in siedender wäßrig-alkoholischer Lösung (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **36**, 1758). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120°. Leicht löslich außer in Äther, Petroläther und Wasser.

Thiocarbanilsäureazid $C_7H_6N_4S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N_3$ *(S. 414)*. Zur Konstitution vgl. OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **44** I, 671. — *B.* Aus Phenylsenföl und Stickstoffwasserstoffsäure in absol. Äther unter Druck bei 40—50° (O.-M., NOTO, *G.* **43** I, 312). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141° (Zers.). Löslich in Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Chloroform, Alkohol und Äther. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure bis zum Aufhören der Stickstoff-Entwicklung das Hydrochlorid einer Verbindung $C_7H_6N_2S$ (s. u.) (O.-M., *G.* **44** I, 674). Zerfällt beim Kochen in Benzol-Lösung in Phenylcyanamid, Stickstoff und Schwefel (O.-M.). Beim Zersetzen des Silbersalzes in alkoh. Lösung mit Schwefelwasserstoff entsteht Phenyl-tetrazolthion

$$\begin{array}{l} SC\text{———}N\cdot C_6H_5 \\ HN\text{—}N{=}N \end{array}$$ (Syst. No. 4110) (O.-M., N.).

Verbindung $C_7H_6N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot C{<}^{N}{>}S$ bezw. $C_6H_5\cdot N:C{<}^{NH}{>}S$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von Thiocarbanilsäureazid mit Salzsäure bis zum Auf-

hören der Stickstoff-Entwicklung (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **44** I, 674). — Blättchen. F: 121° bis 123°. Löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser. Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht Phenylcyanamid. — $C_7H_6N_2S + HCl$. Nadeln. F: 240° bis 250°. Leicht löslich in Wasser.

δ) Dithiocarbanilsäure und ihre Derivate.

Phenyldithiocarbamidsäure, Dithiocarbanilsäure $C_7H_7NS_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS_2H$ *(S. 415)*. *B.* Das Bleisalz entsteht aus Anilin und Schwefelkohlenstoff bei der Einw. von Bleidioxyd bei höchstens 25° (M. MAYER, FEHLMANN, *C.* **1910** II, 929) oder von Bleihydroxyd in Alkohol bei Zimmertemperatur (KRULLA, *B.* **46**, 2669); analog erhält man das Zinnsalz bezw. das Wismutsalz mit Zinnhydroxyd bezw. Wismutoxyd (K., *B.* **46**, 2670). — Zur *Darstellung* des Ammoniumsalzes vgl. a. Organic Syntheses, Coll. Vol. **1** [New York 1932], S. 437. — Beim Erhitzen der Metallsalze mit Säuren entsteht Phenylsenföl bezw. N.N'-Diphenylthioharnstoff (M., F.; K.). Die Salze geben bei der Einw. von Anilin N.N'-Diphenylthioharnstoff (M., F.; K.). — $Cu(C_7H_6NS_2)_2$. Hellgelb (M., F.). — $AgC_7H_6NS_2$. Grünlich (M., F.). — Quecksilbersalz. Kanariengelb (M., F.). — $Sn(C_7H_6NS_2)_2$. Gelb (K.). — $Pb(C_7H_6NS_2)_2$. Gelbliche Nadeln (K.; M., F.). — Wismutsalz. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol (K.).

Dithiocarbanilsäuremethylester $C_8H_9NS_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_3$ *(S. 415)*. *B.* Aus Methylmercaptan und Phenylsenföl in Natronlauge (ROSHDESTWENSKI, Ж. **41**, 1452; *C.* **1910** I, 910). — Krystalle (aus Benzol). F: 95—96°.

Dithiocarbanilsäureäthylester, Phenyldithiourethan $C_9H_{11}NS_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 416)*. *B.* Aus Phenylsenföl und Äthylmercaptan in Natronlauge (ROSHDESTWENSKI, Ж. **41**, 1453; *C.* **1910** I, 910). — F: 60—61°.

Dithiocarbanilsäurepropylester $C_{10}H_{13}NS_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Propylmercaptan und Phenylsenföl in Natronlauge oder aus der Natriumverbindung des Propylmercaptans und Phenylsenföl in Äther + Benzol (ROSHDESTWENSKI, Ж. **41**, 1453; *C.* **1910** I, 910). — Krystalle (aus Petroläther). F: 66—67°.

Dithiocarbanilsäure-[2-nitro-benzylester] $C_{14}H_{12}O_2N_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von o-Nitro-benzylchlorid auf das Ammoniumsalz der Dithiocarbanilsäure in siedendem Alkohol (ANDREASCH, *M.* **39**, 424). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 120—121°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, löslich in Eisessig und Benzol, unlöslich in Petroläther.

Dithiocarbanilsäurebenzhydrylester $C_{20}H_{17}NS_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenyldiazomethan (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 226), Anilin und Schwefelkohlenstoff bei Zimmertemperatur (STAUDINGER, ANTHES, PFENNINGER, *B.* **49**, 1937). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 129—130°.

Dithiocarbanilsäure-[β-carboxy-äthylester] $C_{10}H_{11}O_2NS_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung des Kaliumsalzes der Dithiocarbanilsäure mit dem Natriumsalz der β-Jod-propionsäure in Wasser (HOLMBERG, *B.* **47**, 162). — Prismen (aus Alkohol). F: 153—154°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in kaltem, leicht in heißem Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid die Verbindung $C_6H_5 \cdot N {<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CS\text{——}S}{CO \cdot CH_2}}{>} CH_2$ (Syst. No. 4298).

Dithiocarbanilsäure-[α-carboxy-β-carbaminyl-äthylester], β-[Phenylthiocarbaminyl-mercapto]-succinamidsäure, Phenylthiocarbaminyl-thiomalamidsäure $C_{11}H_{12}O_3N_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus dem Natriumsalz der linksdrehenden β-Brom-succinamidsäure und dem Ammoniumsalz der Dithiocarbanilsäure in wäßr. Lösung (KALLENBERG, *B.* **50**, 97); beim Ansäuern der wäßr. Lösung der Salze entsteht die freie Säure, die sofort in ihr Anhydrid

$$\begin{array}{l} CO\text{——}CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2 \\ C_6H_5 \cdot N \cdot CS \cdot S \end{array}$$

übergeht. — Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes ist rechtsdrehend.

ε) Diphenylselenharnstoff.

N.N'-Diphenyl-selenharnstoff $C_{13}H_{12}N_2Se = C_6H_5 \cdot NH \cdot CSe \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 417)*. Liefert beim Kochen mit wasserhaltigem Pyridin bis zum Aufhören der Selenwasserstoff-Entwicklung Anilin, N.N'-Diphenyl-harnstoff und N.N'.N''-Triphenyl-guanidin (RAFFO, ROSSI, *G.* **45** I, 33).

d) Kupplungsprodukte aus Anilin, Kohlensäure und anderen organischen Verbindungen (N-substituierte Carbanilsäuren und ihre Derivate).

Methyl-phenyl-carbamidsäure-[β-chlor-äthylester], N-Methyl-carbanilsäure-[β-chlor-äthylester] $C_{10}H_{12}O_2NCl = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[β-chlor-äthylester] und Methylanilin (Höchster Farbw., D. R. P. 272529; *C.* **1914** I, 1534; *Frdl.* **11**, 923). — Hellgelbes Öl.

Methyl-phenyl-carbamidsäure-tert.-amylester, N-Methyl-carbanilsäure-tert.-amylester $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorameisensäureester des Dimethyläthylcarbinols und Methylanilin in Äther (Merck, D. R. P. 254472; *C.* **1913** I, 346; *Frdl.* **11**, 948). — Öl. Kp_{13}: 133°.

Methyl-phenyl-carbamidsäure-[β-diäthylamino-äthylester], N-Methyl-carbanilsäure-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{14}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Methyl-phenyl-carbamidsäure-[β-chlor-äthylester] mit Diäthylamin im Rohr auf 100—120° (Höchster Farbw., D. R. P. 272529; *C.* **1914** I, 1534; *Frdl.* **11**, 923). — Öl. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 136°. Leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Äther und Benzol (H. F.). Physiologische Wirkung: Fromherz, *Ar. Pth.* **76**, 267.

Methyl-phenyl-carbamidsäurechlorid, N-Methyl-carbanilsäurechlorid, Chlorameisensäure-methylanilid $C_8H_8ONCl = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot COCl$ *(S. 417)*. Liefert bei der Einw. von Natrium in Äther Oxalsäure-bis-methylanilid (Rouffaer, s. bei Figee, *R.* **34**, 309).

N-Methyl-N.N'-diphenyl-harnstoff, N-Methyl-carbanilid $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 418)*. *B.* Aus Anilin und Methyl-phenyl-carbamidsäurechlorid (Dains, Roberts, Brewster, *Am. Soc.* **38**, 136). Durch Erhitzen von S-Methyl-N.N'-diphenyl-isothioharnstoff und Diphenylcarbamidsäurechlorid im Rohr auf 150° (D., R., B.). — Krystalle (aus Gasolin). F: 106°.

N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-harnstoff, N.N'-Dimethyl-carbanilid $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ *(S. 418)*. *B.* Durch Erwärmen äquimolekularer Mengen von N-Methyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff und Methyl-phenyl-carbamidsäurechlorid auf 150° (Dains, Roberts, Brewster, *Am. Soc.* **38**, 134). — Verwendung als Stabilisator für rauchlose Pulver: H. Kast, Spreng- und Zündstoffe [Braunschweig 1921], S. 183.

N-Methyl-N-cyan-anilin, Methylphenylcyanamid $C_8H_8N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CN$ *(S. 419)*. *B.* Beim Erwärmen von N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-tetramethylendiamin mit Bromcyan (v. Braun, Heider, Müller, *B.* **50**, 1646).

N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-N''-benzoyl-guanidin $C_{22}H_{21}ON_3 = [C_6H_5 \cdot N(CH_3)]_2C{:}N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methylanilin und N-Dichlormethylen-benzamid (Johnson, Chernoff, *Am. Soc.* **34**, 170). — Krystalle (aus Alkohol). F: 135°.

N-Methyl-N-phenyl-N'-guanyl-guanidin, ω-Methyl-ω-phenyl-biguanid $C_9H_{13}N_5 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C({:}NH) \cdot NH \cdot C({:}NH) \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Methylanilin mit Dicyandiamid in verd. Salzsäure (Cohn, *J. pr.* [2] **84**, 408). — Hygroskopische Nadeln (aus Aceton oder Benzol). — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Ammoniak-Entwicklung.

Methyl-phenyl-thiocarbamidsäure-S-[α-carboxy-β-carbaminyl-äthylester], β-[Methyl-phenyl-carbaminylmercapto]-succinamidsäure, [Methyl-phenyl-carbaminyl]-thiomalamidsäure $C_{12}H_{14}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot S \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$.

Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Oxydation von rechtsdrehender [Methyl-phenyl-thiocarbaminyl]-thiomalamidsäure (S. 252) mit Kaliumpermanganat in mit Soda neutralisierter Lösung im Kohlendioxyd-Strom unter Kühlung (Kallenberg, *B.* **52**, 2071). — Tafeln (aus Alkohol). F: 168° (Zers.). $[\alpha]_D$: +63,9° (in Alkohol; c = 0,3).

Inaktive Form. *B.* Entsprechend der aktiven Form durch Oxydation von inaktiver [Methyl-phenyl-thiocarbaminyl]-thiomalamidsäure mit Kaliumpermanganat (Kallenberg, *B.* **52**, 2071). — Prismen (aus Alkohol). F: 160—161° (Zers.).

N-Methyl-N-phenyl-thioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$ *(S. 420)*. Gibt mit Brom in Chloroform 2-Imino-3-methyl-benzthiazolin (Syst. No. 4278) (Besthorn, *B.* **43**, 1522). Geschwindigkeit der Addition von Methyljodid in Methanol und absol. Alkohol und von Äthyljodid in absol. Alkohol bei 25°: Goldschmidt, Hougen, *Z. El. Ch.* **22**, 342.

N.N'-Dimethyl-N-phenyl-thioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 420)*. Geschwindigkeit der Addition von Methyljodid in absol. Alkohol bei 25°: Goldschmidt, Hougen, *Z. El. Ch.* **22**, 343.

N-Methyl-N'-äthyl-N-phenyl-thioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methylanilin und Äthylsenföl (Goldschmidt, Hougen, *Z. El. Ch.* **22**, 344 Anm. 1). — F: 113—114°. — Geschwindigkeit der Addition von Methyljodid in absol. Alkohol bei 25°: G., H.

N-Methyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 420)*. Gibt mit Acetaldehyd unter der Einw. von Chlorwasserstoff eine Verbindung $C_{16}H_{18}ON_2S + HCl$ (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **109**, 1258). Liefert mit Chloracetylchlorid in Aceton das Hydrochlorid des N-Methyl-N.N'-diphenyl-S-chloracetyl-isothioharnstoffs (?) (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **101**, 568). Liefert beim Erhitzen mit Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid auf 150° Phenylsenföl und N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-harnstoff (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 134); reagiert analog mit Diphenylcarbamidsäurechlorid (D., R., BR.).

N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ *(S. 420)*. Gibt mit Acetaldehyd in Gegenwart von Chlorwasserstoff eine Verbindung $C_{17}H_{20}ON_2S + HCl$ (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **109**, 1259).

Dithioallophansäuremethylanilid, ω-Methyl-ω-phenyl-dithiobiuret $C_9H_{11}N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ *(S. 421)*.

S. 421, Zeile 16—17 v. o. statt „Persulfocyansäure (Syst. No. 4560)" lies „Isopersulfocyansäure (Xanthanwasserstoff, Syst. No. 4445)".

S.N-Dimethyl-N-phenyl-isothioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C(S \cdot CH_3){:}NH$ *(S. 421)*. *B.* Geschwindigkeit der Bildung des Hydrojodids aus N-Methyl-N-phenyl-thioharnstoff und Methyljodid in Methanol und absol. Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 342.

S.N.N'-Trimethyl-N-phenyl-isothioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C(S \cdot CH_3){:}N \cdot CH_3$ *(S. 421)*. *B.* Geschwindigkeit der Bildung des Hydrojodids aus N.N'-Dimethyl-N-phenyl-thioharnstoff und Methyljodid in absol. Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 343.

N-Methyl-N-phenyl-S-p-tolyl-isothioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C({:}NH) \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht durch Kochen von N-Phenyl-S-p-tolyl-isothioharnstoff mit Methyljodid in alkoh. Lösung (ARNDT, *A.* **384**, 348). — Nadeln (aus Essigester). F: 121°. Leicht löslich.

Methyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-carboxymethylester, [Methyl-phenyl-thiocarbaminyl]-thioglykolsäure $C_{10}H_{11}O_2NS_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Methyl-phenyl-dithiocarbamidsäure und dem Natriumsalz der Chloressigsäure in wäßr. Lösung (HOLMBERG, PSILANDERHIELM, *J. pr.* [2] **82**, 447). Durch Erhitzen von Trithiokohlensäure-bis-carboxymethylester und Methylanilin in wäßr. Lösung (H., Ps., *J. pr.* [2] **82**, 446). — Krystalle (aus Alkohol). F: 197—198° (geringe Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol.

Äthylester $C_{12}H_{15}O_2NS_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [Methyl-phenyl-thiocarbaminyl]-thioglykolsäure und Alkohol durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (HOLMBERG, PSILANDERHIELM, *J. pr.* [2] **82**, 448). — Prismen (aus Alkohol). F: 77°.

Amid $C_{10}H_{12}ON_2S_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Methyl-phenyl-dithiocarbamidsäure und Chloressigsäureamid in Wasser (HOLMBERG, PSILANDERHIELM, *J. pr.* [2] **82**, 448). — Krystalle (aus Alkohol). F: 141—141,5°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol.

Inakt. Methyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-[α.β-dicarboxy-äthylester], [Methyl-phenyl-thiocarbaminyl]-thioäpfelsäure $C_{12}H_{13}O_4NS_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von rechtsdrehender [Methyl-phenyl-thiocarbaminyl]-thiomalamidsäure in wäßr. Lösung (KALLENBERG, *B.* **52**, 2070). — Flocken. F: 163—164°.

Rechtsdrehender Methyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-[α-carboxy-β-carbaminyl-äthylester], rechtsdrehende [Methyl-phenyl-thiocarbaminyl]-thiomalamidsäure $C_{12}H_{14}O_3N_2S_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Umsetzung des Kaliumsalzes der Methyl-phenyl-dithiocarbamidsäure mit dem Natriumsalz der linksdrehenden β-Brom-succinamidsäure in Wasser und Ansäuern mit Schwefelsäure (KALLENBERG, *B.* **52**, 2069). — Prismen (aus Alkohol). F: 164—165° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester. $[\alpha]_D$: +11,0° (in Aceton; c = 0,7). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in mit Soda neutralisierter Lösung im Kohlendioxyd-Strom unter Kühlung rechtsdrehende [Methyl-phenyl-carbaminyl]-thiomalamidsäure (S. 251). Beim Erwärmen der wäßr. Lösung entsteht inakt. [Methyl-phenyl-thiocarbaminyl]-thioäpfelsäure. Zersetzt sich beim Erhitzen in alkal. Lösung unter Bildung von Fumarsäuremonoamid. Gibt mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff den Äthylester der inakt. [Methyl-phenyl-thiocarbaminyl]-thiomalamidsäure. — Ammoniumsalz. Nadeln (aus Alkohol). — Natriumsalz. Nadeln (aus Alkohol). — Kaliumsalz. Blättchen (aus Alkohol).

Inakt. Methyl-phenyl-dithiocarbamidsäure-[α-carboxy-β-carbaminyl-äthylester], inakt. [Methyl-phenyl-thiocarbaminyl]-thiomalamidsäure $C_{12}H_{14}O_3N_2S_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Umsetzung des Kaliumsalzes der

Methyl-phenyl-dithiocarbamidsäure mit inakt. β-Jod-succinamidsäure und Ansäuern mit Schwefelsäure (KALLENBERG, *B.* **52**, 2071). — Tafeln (aus Alkohol). F: 157—158° (Zers.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in mit Soda neutralisierter Lösung im Kohlendioxyd-Strom unter Kühlung inakt. [Methyl-phenyl-carbaminyl]-thiomalamidsäure (S. 251).

Inakt. [Methyl - phenyl - thiocarbaminyl] - thiomalamidsäureäthylester $C_{14}H_{18}O_3N_2S_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CS_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus rechtsdrehender [Methyl-phenyl-thiocarbaminyl]-thiomalamidsäure Alkohol bei der Einw. von Chlorwasserstoff (KALLENBERG, *B.* **52**, 2070). — Tafeln (aus Alkohol). F: 135—136°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

N - Methyl - N' - äthyl - N.N' - diphenyl - harnstoff, N - Methyl-N'-äthyl-carbanilid $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Äthylanilin, Methyl-phenyl-carbamidsäurechlorid und Pyridin auf 140° (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 134). Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen N-Äthyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff und Methyl-phenyl-carbamidsäurechlorid auf 150—160° (D., R., BR.). — Krystalle (aus Gasolin). F: 74°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther.

Pentamethylen-bis-[ω-äthyl-ω-phenyl-harnstoff] $C_{23}H_{32}O_2N_4 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Pentamethylendiisocyanat mit Äthylanilin (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2200). — F: 134°. Löslich in Alkohol.

N - Äthyl - N - phenyl - thioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS\cdot NH_2$ *(S. 424)*. Geschwindigkeit der Addition von Methyljodid und Äthyljodid in absol. Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 343.

N - Äthyl - N.N' - diphenyl - thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 424)*. Geschwindigkeit der Addition von Methyljodid in absol. Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 344. Gibt mit Phosgen in Gegenwart von Pyridin in Benzol N.N'-Diphenyl-harnstoff-N.N'-bis-thiocarbonsäureäthylanilid (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 133). Liefert beim Erhitzen mit Methyl-phenyl-carbamidsäurechlorid auf 150° bis 160° Phenylsenföl und N-Methyl-N'-äthyl-N.N'-diphenyl-harnstoff (D., R., BR.).

Dithioallophansäure - äthylanilid, ω - Äthyl-ω-phenyl-dithiobiuret $C_{10}H_{13}N_3S_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ *(S. 424)*.

S. 424, Zeile 6 v. u. statt „Persulfocyansäure (Syst. No. 4560)" lies „Isopersulfocyansäure (Xanthanwasserstoff, Syst. No. 4445)".

S.N-Diäthyl-N-phenyl-isothioharnstoff $C_{11}H_{16}N_2S = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot C(S\cdot C_2H_5):NH$ *(S. 425)*. *B.* Geschwindigkeit der Bildung des Hydrojodids aus N-Äthyl-N-phenyl-thioharnstoff und Äthyljodid in absol. Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 344.

N-Isoamyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff $C_{18}H_{22}N_2S = C_6H_5\cdot N(C_5H_{11})\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Phenylsenföl auf Isoamylanilin (WARUNIS, *B.* **43**, 2973). In geringer Menge durch Einw. von 2 Mol Anilin auf das durch Behandlung von 1 Mol salzsaurem Isoamylanilin mit 1 Mol Thiophosgen in Chloroform erhaltene Isoamyl-phenyl-thiocarbamidsäurechlorid (W., *B.* **43**, 2974). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Alkalien. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure Phenylsenföl und Isoamylanilin. Beim Kochen mit Anilin entstehen N.N'-Diphenyl-thioharnstoff und Isoamylanilin. — Gibt beim Erhitzen mit Benzophenonchlorid eine rote Schmelze, die sich in Chloroform und Benzol mit derselben Farbe löst.

Diphenylcarbamidsäure-methylester $C_{14}H_{13}O_2N = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenylcarbamidsäurechlorid und methylalkoholischer Natronlauge (E. v. MEYER, NICOLAUS, *J. pr.* [2] **82**, 527). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 86°.

Diphenylcarbamidsäure - äthylester, Diphenylurethan $C_{15}H_{15}O_2N = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 427)*. *B.* Aus Diphenylcarbamidsäurechlorid und alkoh. Natronlauge (E. v. MEYER, NICOLAUS, *J. pr.* [2] **82**, 527). Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf das Reaktionsprodukt aus Diphenylamin und Alkylmagnesiumverbindungen auf dem Wasserbad (ODDO, *G.* **41** I, 271). — F: 74° (O.), 72° (v. M., N.). Löslich in Äther, Petroläther und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol (O.).

Diphenylcarbamidsäure-isopropylester $C_{16}H_{17}O_2N = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Diphenylcarbamidsäurechlorid und Isopropylalkohol in Gegenwart von Natronlauge (E. v. MEYER, NICOLAUS, *J. pr.* [2] **82**, 527). — F: 117°.

Diphenylcarbamidsäure-geranylester $C_{23}H_{27}O_2N = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$ *(S. 427)*. Krystallisiert leicht. F: 82° (BLUMANN, ZEITSCHEL, *B.* **44**, 2592 Anm., 2593), 82,5° (SEMMLER, SCHOSSBERGER, *B.* **44**, 994).

Diphenylcarbamidsäure-nerylester $C_{23}H_{27}O_2N = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$ *(S. 427)*. Krystallisiert schwer. F: 50—50,5° (ELZE, *Ch. Z.* **34**, 538, 857, 1029), 52—53° (BLUMANN, ZEITSCHEL, *B.* **44**, 2592; SEMMLER, SCHOSSBERGER, *B.* **44**, 994).

Diphenylcarbamidsäure-isogeranylester $C_{23}H_{27}O_2N = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Durch Erhitzen von Isogeraniol mit Diphenylcarbamidsäurechlorid und Pyridin auf dem Wasserbad (SEMMLER, SCHOSSBERGER, *B.* **44**, 994). — Krystalle (aus Methanol oder Petroläther). F: 73°.

Diphenylcarbamidsäureester des rechtsdrehenden ω-Oxymethyl-camphens $C_{24}H_{27}O_2N = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_{11}H_{17}$. *B.* Aus Diphenylcarbamidsäurechlorid und ω-Oxymethyl-camphen beim Erwärmen mit Pyridin (LANGLOIS, *A. ch.* [9] **12**, 305). — Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Diphenylcarbamidsäure-phenylester $C_{19}H_{15}O_2N = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_6H_5$ *(S. 427)*. Absorptionsspektrum des Dampfes und einer alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* **105**, 1374, 1379.

Diphenylcarbamidsäure-[2.6-dinitro-4-propyl-phenylester] $C_{22}H_{19}O_6N_3 = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-oxy-1-propyl-benzol und Diphenylcarbamidsäurechlorid in Pyridin (THOMS, DRAUZBURG, *B.* **44**, 2131). — Krystalle (aus Ligroin). F: 136,5°.

Diphenylcarbamidsäure-cinnamylester $C_{22}H_{19}O_2N = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 97—98° (SCHIMMEL & Co., *C.* **1910** I, 1720).

Bis-diphenylcarbamidsäureester des β-Methyl-tetramethylenglykols $C_{31}H_{30}O_4N_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von β-Methyltetramethylenglykol mit Diphenylcarbamidsäurechlorid und Pyridin auf dem Wasserbad (HARRIES, NERESHEIMER, *A.* **383**, 171). — Prismen (aus Ligroin). F: 102°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser.

Diphenylcarbamidsäureester des 6-Nitro-3-oxy-benzaldehyds $C_{20}H_{14}O_5N_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Aus 6-Nitro-3-oxy-benzaldehyd und Diphenylcarbamidsäurechlorid in Pyridin beim Erwärmen (FRIEDLAENDER, SCHENCK, *B.* **47**, 3045). — Blättchen (aus Essigsäure). F: 138°. — Gibt mit Aceton und Alkali den Bis-diphenylcarbamidsäureester des 5.5'-Dioxy-indigos.

Diphenylcarbamidsäure-[4-formyl-phenylester], Diphenylcarbamidsäureester des 4-Oxy-benzaldehyds $C_{20}H_{15}O_3N = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen des Natriumsalzes des 4-Oxy-benzaldehyds mit Diphenylcarbamidsäurechlorid in Chloroform (BRADY, DUNN, *Soc.* **109**, 676). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 100°. Wird beim Aufbewahren allmählich blau.

Diphenylcarbamidsäureester des 4-Oxy-benzaldoxims $C_{20}H_{16}O_3N_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH{:}N\cdot OH$. *B.* Aus dem Diphenylcarbamidsäureester des 4-Oxy-benzaldehyds und Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 0° (BRADY, DUNN, *Soc.* **109**, 676). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 140°. — Gibt beim Kochen mit 2 n-NaOH 4-Oxy-benzaldoxim und Diphenylamin.

Diphenylcarbamidsäureester des 4-Oxy-benzaldoximacetats $C_{22}H_{18}O_4N_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH{:}N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Diphenylcarbamidsäureester des 4-Oxy-benzaldoxims und warmem Acetanhydrid (BRADY, DUNN, *Soc.* **109**, 677). — Krystalle (aus Alkohol). F: 134°. — Gibt beim Kochen mit 2 n-NaOH 4-Oxy-benzaldoxim und Diphenylamin.

Diphenylcarbamidsäureester des 7-Oxy-hydrindons-(1) $C_{22}H_{17}O_3N = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot C_6H_3{<}{}^{CO}_{CH_2}{>}CH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 7-Oxy-hydrindon-(1) mit Diphenylcarbamidsäurechlorid und Pyridin auf 100° (KNAKE, SALKOWSKI, *B.* **49**, 2106; vgl. v. AUWERS, HILLIGER, *B.* **49**, 2410). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 156°.

Tris-diphenylcarbamidsäureester des 4.5.7-Trioxy-2-methyl-anthrachinons, Tris-diphenylurethan des Emodins $C_{54}H_{37}O_8N_3 = [(C_6H_5)_2N\cdot CO_2]_2C_6H_2{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Emodin (Ergw.Bd. VII/VIII, S. 743) und Diphenylcarbamidsäurechlorid in Pyridin beim Erhitzen (TUTIN, CLEWER, *Soc.* **101**, 292). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Pyridin). F: 193°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Pyridin, sehr wenig in Alkohol.

Benzoesäure-diphenylcarbamidsäure-anhydrid $C_{20}H_{15}O_3N = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Vgl. darüber HERZOG, *C.* **1910** I, 351.

Zimtsäure-diphenylcarbamidsäure-anhydrid $C_{22}H_{17}O_3N = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. Vgl. darüber HERZOG, *C.* **1910** I, 351.

Diphenylcarbamidsäureanhydrid $C_{26}H_{20}O_3N_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von verd. Natronlauge auf das Reaktionsprodukt aus Diphenylcarbamidsäurechlorid und Pyridin bei 0°, neben anderen Produkten (HERZOG, BUDY, *B.* **44**, 1592). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 121—123°. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° N.N-Diphenyl-harnstoff.

Diphenylcarbamidsäure-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{19}H_{24}O_2N_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Diphenylcarbamidsäurechlorid und β-Diäthylamino-äthylalkohol auf 150° (Höchster Farbw., D. R. P. 272529; *C.* **1914** I, 1534; *Frdl.* **11**, 923). — Öl. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 180° (H. F.). Sehr leicht löslich in Wasser (H. F.). Physiologische Wirkung: FROMHERZ, *Ar. Pth.* **76**, 271.

Diphenylcarbamidsäurechlorid, Chlorameisensäure-diphenylamid, „Diphenylharnstoffchlorid“ $C_{13}H_{10}ONCl = (C_6H_5)_2N\cdot COCl$ *(S. 428)*. *B.* Aus Diphenylamin und Phosgen in Xylol zuerst bei Zimmertemperatur, schließlich bei 100° (BASF, D. R. P. 285134; *C.* **1915** II, 295; *Frdl.* **12**, 127). — Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub auf 120—125° unter Entwicklung von Chlorwasserstoff eine bei 177° schmelzende Verbindung (E. v. MEYER, NICOLAUS, *J. pr.* [2] **82**, 529). Liefert mit der äquimolekularen Menge Hydrazinhydrat in Alkohol 4.4-Diphenyl-semicarbazid und geringe Mengen Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-bis-diphenylamid (TOSCHI, *G.* **44** I, 444); das letzte Produkt entsteht in guter Ausbeute bei der Einw. von 1 Mol Hydrazinhydrat auf 2 Mol Diphenylcarbamidsäurechlorid ohne Lösungsmittel (T.). Gibt mit Kaliumcyanid im Überschuß beim Erhitzen auf ca. 180—200° Oxalsäure-diphenylamid-nitril (v. M., NI.). Liefert beim Erhitzen mit S-Methyl-N.N'-diphenyl-isothioharnstoff im Rohr auf 150° N-Methyl-N.N'-diphenyl-harnstoff und Phenylsenföl (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 136). Reagiert mit aliphatischen Aminosäuren $H_2N\cdot CHR\cdot CO_2H$ bei Gegenwart von Natronlauge in Aceton unter Bildung der Verbindungen $(C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CHR\cdot CO_2H$ (NEUBERG, MANASSE, *B.* **38**, 2360; v. M., NI., *J. pr.* [2] **82**, 528); das entsprechende Derivat des Anthranilsäureäthylesters, 2-[ω.ω-Diphenyl-ureido]-benzoesäureäthylester, entsteht erst beim Erhitzen in Gegenwart von Zinkstaub auf ca. 100° (v. M., NI.). Liefert mit Phenylhydrazin 1.4.4-Triphenyl-semicarbazid (v. M., NI., *J. pr.* [2] **82**, 527). Gibt mit Äthylmagnesiumjodid in Äther Propionsäure-diphenylamid (v. M., NI.). Vereinigt sich mit Pyridin, am schnellsten bei Belichtung, zu der Verbindung $C_5H_5N[CO\cdot N(C_6H_5)_2]\cdot Cl$ (s. bei Pyridin, Syst. No. 3051) (HERZOG, *B.* **40**, 1832; v. M., NI.).

N.N-Diphenyl-harnstoff $C_{13}H_{12}ON_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 429)*. *B.* Aus Diphenylcarbamidsäureanhydrid beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (HERZOG, BUDY, *B.* **44**, 1592). — Absorptionsspektrum von N.N-Diphenyl-harnstoff in alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* **105**, 1373. — Liefert bei der Nitrierung mit 5 Tln. absol. Salpetersäure oder mit 1 Tl. absol. Salpetersäure in konz. Schwefelsäure in der Kälte N.N-Bis-[4-nitro-phenyl]-harnstoff, mit 10 Tln. absol. Salpetersäure in konz. Schwefelsäure in der Kälte N.N-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff und 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-diphenylamin, in der Wärme nur die letzte Verbindung (REUDLER, *R.* **33**, 49, 52, 55). — Verwendung als Stabilisator für rauchlose Pulver: H. KAST, Spreng- und Zündstoffe [Braunschweig 1921], S. 183.

Triphenylharnstoff $C_{19}H_{16}ON_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 429)*. *B.* {Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Diphenylcarbamidsäurechlorid ... (STEINDORFF, *B.* **37**, 963)}; vgl. REUDLER, *R.* **33**, 64). Durch Erwärmen von Diphenylcarbamidsäurechlorid und Anilin in Alkohol auf dem Wasserbad (R., *R.* **33**, 65). — Existiert in 2 Modifikationen, deren Umwandlungsprodukt bei 95° liegt (R.). F: 136° (R.). — Bei der Nitrierung von Triphenylharnstoff mit absol. Salpetersäure unter starker Kühlung erhält man bei nachfolgender Zersetzung durch Wasser 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylamin, bei nachfolgender Zersetzung durch Alkohol außerdem 2.4-Dinitro-phenylurethan (R.). Beim Nitrieren in konz. Schwefelsäure unter starker Kühlung und nachfolgenden Zersetzen mit Wasser bezw. Alkohol erhält man 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylamin und 2.4.6-Trinitro-anilin bezw. 2.4.6-Trinitro-phenylurethan (R.).

Methyl-triphenyl-harnstoff $C_{20}H_{18}ON_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen N-Methyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff und Diphenylcarbamidsäurechlorid auf 150° (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 134). — F: 105°. Leicht löslich in Alkohol.

Äthyl-triphenyl-harnstoff $C_{21}H_{20}ON_2 = (C_6H_5)_2N\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$ *(S. 429)*. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen N-Äthyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff und Diphenylcarbamidsäurechlorid auf 150° (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 134). — F: 79°.

Tetraphenylharnstoff $C_{25}H_{20}ON_2 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$ *(S. 429)*. Zur *Darstellung* aus Diphenylamin und Diphenylcarbamidsäurechlorid vgl. REUDLER, *R.* **33**, 70. — Krystalle (aus Benzol). Sublimiert im Vakuum. — Ist gegen Ammoniak und alkoh. Kalilauge beständig (R.). Wird beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,2) im Rohr auf 250° nicht angegriffen (R.), während beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,12) im Rohr auf 250° Zersetzung in Diphenylamin und Kohlendioxyd stattfindet (MICHLER, *B.* **9**, 711; R.). Liefert beim Nitrieren mit absol. Salpetersäure einen Hexanitro-tetraphenylharnstoff, der sich bei 240° dunkel färbt und bei 245—246° unter Zersetzung schmilzt; beim Nitrieren mit absol. Salpetersäure in konz. Schwefelsäure entsteht ein Oktanitro-tetraphenylharnstoff, der sich bei ca. 310° zersetzt (R.). Tetraphenylharnstoff liefert beim Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure auf 110—150° Diphenylamin und eine Sulfonsäure.

[ε-Oxo-β-pentenyliden]-diphenylharnstoff, Mono-diphenylureid des Glutacondialdehyds $C_{18}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CHO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von verd. Natronlauge auf das Reaktions-Produkt aus Diphenylcarbamidsäurechlorid und Pyridin bei 0° (HERZOG, BUDY, *B.* **44**, 1591). — Nadeln (aus Benzol). F: 189°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit Eisessig und 38%iger Salzsäure N.N-Diphenyl-harnstoff und Glutacondialdehyd, der als Dianil isoliert wurde.

N-[α-Carboxy-äthyl]-N'.N'-diphenyl-harnstoff, α-[ω.ω-Diphenyl-ureido]-propionsäure, N-Diphenylaminoformyl-alanin $C_{16}H_{16}O_3N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der α-Amino-propionsäure und Diphenylcarbamidsäurechlorid in siedendem wäßrigem Aceton (E. v. MEYER, NICOLAUS, *J. pr.* [2] **82**, 528). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 149°.

N-[α-Carboxy-isoamyl]-N'.N'-diphenyl-harnstoff, α-[ω.ω-Diphenyl-ureido]-isocapronsäure, N-Diphenylaminoformyl-leucin $C_{19}H_{22}O_3N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Leucins und Diphenylcarbamidsäurechlorid in siedendem wäßrigem Aceton (E. VON MEYER, NICOLAUS, *J. pr.* [2] **82**, 529). — Blättchen. F: 52°.

N.N-Diphenyl-guanidin $C_{13}H_{13}N_3 = (C_6H_5)_2N \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von konz. Salzsäure auf Diphenylamin und Cyanamid in Alkohol (ARNDT, ROSENAU, *B.* **50**, 1261). — Krystalle (aus Essigester). F: 147° (A., Priv.-Mitt.). Löslich in verd. Essigsäure. — Nitrat. Nadeln. F: 207°. Schwer löslich.

N.N.N'.N'-Tetraphenyl-N''-benzoyl-guanidin $C_{32}H_{25}ON_3 = (C_6H_5)_2N \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von N-Dichlormethylen-benzamid (Ergw. Bd. IX, S. 107) auf Diphenylamin in Benzol (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **34**, 170). — Krystalle (aus Alkohol). F: 142—144°.

Diphenylcarbamidsäure-Derivat des β-Benzaldoxims $C_{20}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Diphenylcarbamidsäurechlorid auf das Natriumsalz des α-Benzaldoxims in siedendem trocknem Chloroform oder auf das Natriumsalz des β-Benzaldoxims in kaltem trocknem Äther (BRADY, DUNN, *Soc.* **103**, 1616). — Krystalle (aus Alkohol). F: 163° (MAQUENNEscher Block). — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Benzonitril und Diphenylamin.

Diphenylcarbamidsäure-Derivat des β-2-Nitro-benzaldoxims $C_{20}H_{15}O_4N_3 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog dem Diphenylcarbamidsäure-Derivat des β-Benzaldoxims (BRADY, DUNN, *Soc.* **103**, 1618). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 159° (MAQUENNEscher Block). Löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol, unlöslich oder sehr wenig löslich in Wasser, kaltem Alkohol, Äther und Petroläther. — Wird am Licht gelb. Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge unter Ammoniak-Entwicklung Diphenylamin, wenig Diphenylurethan und o-Nitro-benzoesäure.

Diphenylcarbamidsäure-Derivat des β-3-Nitro-benzaldoxims $C_{20}H_{15}O_4N_3 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog dem Diphenylcarbamidsäure-Derivat des β-Benzaldoxims (BRADY, DUNN, *Soc.* **103**, 1617). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175° (MAQUENNEscher Block). Verhält sich hinsichtlich der Löslichkeiten und Reaktionen wie das Diphenylcarbamidsäure-Derivat des β-2-Nitro-benzaldoxims.

Diphenylcarbamidsäure-Derivat des β-4-Nitro-benzaldoxims $C_{20}H_{15}O_4N_3 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog dem Diphenylcarbamidsäure-Derivat des β-Benzaldoxims (BRADY, DUNN, *Soc.* **103**, 1617). — Prismen (aus Alkohol). F: 174° (MAQUENNEscher Block). Verhält sich hinsichtlich der Löslichkeiten und Reaktionen wie das Diphenylcarbamidsäure-Derivat des β-2-Nitro-benzaldoxims.

Diphenylcarbamidsäure-Derivat des 4-[Diphenylaminoformyl-oxy]-benzaldoxims $C_{33}H_{25}O_4N_3 = (C_6H_5)_2N \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol 4-Oxybenzaldoxim, 2 Mol Natriumäthylat und 2 Mol Diphenylcarbamidsäurechlorid in siedendem Alkohol (BRADY, DUNN, *Soc.* **109**, 678). — Krystalle (aus Alkohol). F: 162°.

4.4-Diphenyl-semicarbazid $C_{13}H_{13}ON_3 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen N.N-Diphenyl-harnstoff und Hydrazinhydrat im Rohr auf 100° (TOSCHI, *G.* **44 I**, 443). Aus je 1 Mol Diphenylcarbamidsäurechlorid und Hydrazinhydrat in Alkohol (T., *G.* **44 I**, 444). — Prismen (aus Alkohol). F: 154°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol, Benzol und heißem Wasser, schwer löslich in Äther. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Gibt mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung Diphenylcarbamidsäureazid. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. — $C_{13}H_{13}ON_3 + HCl$. Nadeln. F: 218—220°. — **Pikrat** $C_{13}H_{13}ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 164—167° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Chloroform, Äther und Benzol. Gibt in konz. Schwefelsäure mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

Acetaldehyd-diphenylsemicarbazon $C_{15}H_{15}ON_3 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH_3$. Nadeln (aus Äther). F: 153° (TOSCHI, ANGIOLANI, *G.* **45 I**, 207). Schwer löslich in Wasser und Äther, löslich in Benzol, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Löslich in verd. Säuren.

Aceton-diphenylsemicarbazon $C_{16}H_{17}ON_3 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. Nadeln (aus Äther). F: 119° (TOSCHI, ANGIOLANI, *G.* **45 I**, 207). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol und Benzol. Löst sich in verd. Salzsäure.

Önanthol-diphenylsemicarbazon $C_{20}H_{25}ON_3 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 133—134° (TOSCHI, ANGIOLANI, *G.* **45 I**, 208). Schwer löslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform und Benzol.

Citronellal-diphenylsemicarbazon $C_{23}H_{29}ON_3 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_9H_{17}$. Krystalle. F: 109—110° (TOSCHI, ANGIOLANI, *G.* **45 I**, 212). Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Petroläther, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

d-Campher-diphenylsemicarbazon $C_{23}H_{27}ON_3 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_{10}H_{16}$. Nadeln (aus Petroläther). F: 154—155° (TOSCHI, ANGIOLANI, *G.* **45 I**, 212). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich schwer löslich in Petroläther.

Benzaldehyd-diphenylsemicarbazon $C_{20}H_{17}ON_3 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 177° (TOSCHI, *G.* **44 I**, 446). Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, löslich in Alkohol und Benzol, sehr wenig löslich in Äther.

Cuminaldehyd-diphenylsemicarbazon $C_{23}H_{23}ON_3 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 162° (TOSCHI, ANGIOLANI, *G.* **45 I**, 210). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Äther, leicht löslich in Chloroform. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelblichgrüne Färbung.

Zimtaldehyd-diphenylsemicarbazon $C_{22}H_{19}ON_3 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH: CH \cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 164—166° (TOSCHI, ANGIOLANI, *G.* **45 I**, 209). Leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangerote Färbung.

Benzophenon-diphenylsemicarbazon $C_{26}H_{21}ON_3 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 186—187° (TOSCHI, ANGIOLANI, *G.* **45 I**, 211). Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Benzol und Chloroform.

Salicylaldehyd-diphenylsemicarbazon $C_{20}H_{17}O_2N_3 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol). F: 209° (TOSCHI, ANGIOLANI, *G.* **45 I**, 210). — Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung.

Anisaldehyd-diphenylsemicarbazon $C_{21}H_{19}O_2N_3 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln. F: 162—163° (TOSCHI, *G.* **44 I**, 447). Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, löslich in Alkohol und Benzol, sehr wenig löslich in Äther. — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid violett.

Vanillin-diphenylsemicarbazon $C_{21}H_{19}O_3N_3 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol). F: 180—181° (TOSCHI, ANGIOLANI, *G.* **45 I**, 211). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Chloroform und Benzol. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung.

d-Glucose-diphenylsemicarbazon $C_{19}H_{23}O_6N_3 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 164—166° (TOSCHI, ANGIOLANI, *G.* **45 I**, 209). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Chloroform, Benzol und Wasser, unlöslich in Äther.

N.N'-Bis-diphenylaminoformyl-hydrazin, Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-bis-diphenylamid, N.N.N'.N'-Tetraphenyl-hydrazodicarbonamid $C_{26}H_{22}O_2N_4 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Hydrazinhydrat auf 2 Mol Diphenylcarbamidsäurechlorid (TOSCHI, *G.* **44** I, 445). — Nadeln (aus Alkohol). F: 214—215°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. — Gibt in konz. Schwefelsäure mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

Diphenylsemicarbazon des Acetessigesters $C_{19}H_{21}O_3N_3 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Äther). F: 103—104° (TOSCHI, ANGIOLANI, *G.* **45** I, 208). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol.

Diphenylcarbamidsäureazid $C_{13}H_{10}ON_4 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf 4.4-Diphenyl-semicarbazid in essigsaurer wäßrig-alkoholischer Lösung (TOSCHI, *G.* **44** I, 447). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78—79°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, sehr wenig in Wasser. — Gibt in konz. Schwefelsäure mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

N.N-Diphenyl-thioharnstoff $C_{13}H_{12}N_2S = (C_6H_5)_2N \cdot CS \cdot NH_2$ *(S. 432)*. Gibt mit Chloracetylchlorid auf dem Wasserbad 2-Diphenylamino-thiazolon-(4) (Syst. No. 4383) (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **101**, 560).

N.N-Diphenyl-N'-acetyl-thioharnstoff $C_{15}H_{14}ON_2S = (C_6H_5)_2N \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 432)*. Gibt mit Chloracetylchlorid auf dem Wasserbad 2-Diphenylamino-thiazolon-(4) (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **101**, 560).

N.N-Diphenyl-N'-benzoyl-thioharnstoff $C_{20}H_{16}ON_2S = (C_6H_5)_2N \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 432)*. Gibt mit Chloracetylchlorid auf dem Wasserbad 2-Diphenylamino-thiazolon-(4) (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **101**, 559).

S. 433, Zeile 1 v. o. statt „**S-Äthyl-N.N-diphenyl-N'-benzyl-isothioharnstoff**" *lies* „**S-Äthyl-N.N-diphenyl-N'-benzoyl-isothioharnstoff**".

N-Phenyl-N-acetyl-thioharnstoff $C_9H_{10}ON_2S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$ *(S. 434)*. Geht bei kurzem Erhitzen der alkoh. Lösung mit Salzsäure in N-Phenyl-N'-acetyl-thioharnstoff über (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **101**, 563). Gibt mit Chloracetylchlorid auf dem Wasserbad 2-Phenylimino-thiazolidon-(4) (Syst. No. 4298). Wird durch Chloressigsäureäthylester in siedender alkoholischer Lösung weder in Gegenwart noch in Abwesenheit von Calciumcarbonat angegriffen.

N.N'-Diphenyl-N-acetyl-thioharnstoff $C_{15}H_{14}ON_2S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 434)*. *B.* Man behandelt mit Aceton angefeuchteten N.N'-Diphenyl-thioharnstoff mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetylchlorid auf dem Wasserbad und gießt das klare sirupöse Gemisch in verd. Alkalilauge (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **101**, 2517). — F: 90—90,5° (korr.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Phenylsenföl und Acetanilid.

Phenyl-thiobenzoyl-thiocarbamidsäure-O-l-menthylester, N-Thiobenzoyl-thiocarbanilsäure-O-l-menthylester $C_{24}H_{29}ONS_2 = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot O \cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 436)*. Rotationsdispersion und Absorptionsspektrum von Lösungen in Toluol und Aceton: TSCHUGAJEW, OGORODNIKOW, *Ph. Ch.* **74**, 510; **79**, 479. Absorptionsspektrum alkoh. Lösungen im Ultraviolett: TSCH., O., *Ph. Ch.* **85**, 489.

Phenyl-thiobenzoyl-thiocarbamidsäure-O-l-fenchylester, N-Thiobenzoyl-thiocarbanilsäure-O-l-fenchylester $C_{24}H_{27}ONS_2 = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot O \cdot C_{10}H_{17}$ *(S. 436)*. Rotationsdispersion und Absorptionsspektrum von Lösungen in Toluol und Aceton: TSCHUGAJEW, OGORODNIKOW, *Ph. Ch.* **74**, 508; **79**, 478. Absorptionsspektrum alkoh. Lösungen im Ultraviolett: TSCH., O., *Ph. Ch.* **85**, 494.

Phenyl-thiobenzoyl-thiocarbamidsäure-O-bornylester, N-Thiobenzoyl-thiocarbanilsäure-O-bornylester $C_{24}H_{27}ONS_2 = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot O \cdot C_{10}H_{17}$ *(S. 436)*.

a) Derivat des d-Borneols. Rotationsdispersion und Absorptionsspektrum von Lösungen in Toluol und Aceton: TSCHUGAJEW, OGORODNIKOW, *Ph. Ch.* **74**, 508; **79**, 477.

b) Derivat des l-Borneols. F: 88° (BRUHAT, *C. r.* **153**, 248; *Ann. Physique* [9] **3**, 279, 456). Rotationsdispersion und Zirkulardichroismus des unterkühlten Esters und der Lösungen in Toluol: B. Absorptionsspektrum alkoh. Lösungen im Ultraviolett: TSCHUGAJEW, OGORODNIKOW, *Ph. Ch.* **85**, 492.

N-Allyl-N'-phenyl-N'-benzoyl-thioharnstoff $C_{17}H_{16}ON_2S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Benzoylchlorid auf eine Lösung von je 1 Mol N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoff und Pyridin in Benzol (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 137). — Krystalle. F: 125°. — Zersetzt sich beim Eindampfen der Lösung in Benzol in Allylsenföl und Benzanilid.

N.N'-Diphenyl-N-benzoyl-thioharnstoff $C_{20}H_{16}ON_2S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 436)*. *B.* Aus dem Hydrochlorid des N.N'-Diphenyl-S-benzoyl-isothioharnstoffs (S. 263) durch Erwärmen mit Alkohol auf 40° oder durch Einw. von kaltem Wasser oder auf Zusatz von Wasser zur Lösung in Aceton (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **101**, 2512). — Schmilzt bei 113° unter Zersetzung in Benzanilid und Phenylsenföl. Dieselbe Zersetzung tritt beim Kochen mit Wasser oder bei längerem Kochen der alkoh. Lösung ein. Liefert mit Alkali Phenylsenföl, Thiocarbanilid und Benzanilid. Gibt mit konz. Salzsäure Thiocarbanilid, Benzoesäure und geringe Mengen Phenylsenföl.

N-Methyl-N.N'-diphenyl-N'-benzoyl-thioharnstoff $C_{21}H_{18}ON_2S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von siedendem Alkohol auf das Hydrochlorid des N-Methyl-N.N'-diphenyl-S-benzoyl-isothioharnstoffs (S. 263) (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **101**, 2522). — Prismen. F: 130—131°.

N.N'-Diphenyl-N.N'-dibenzoyl-thioharnstoff $C_{27}H_{20}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ *(S. 436)*. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-N-benzoyl-thioharnstoff und Benzoylchlorid in Pyridin (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **101**, 2518). — F: 161—162° (korr.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton. — Wird durch längeres Kochen mit Alkohol nicht verändert. Bei der Einw. von Natriumäthylat in Alkohol entsteht Benzanilid. Liefert mit Chloracetylchlorid in Aceton 2-Phenylimino-3-phenyl-thiazolidon-(4).

N-Phenyl-N-carbäthoxy-oxamidsäure $C_{11}H_{11}O_5N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol Phenylurethan auf 1 Mol Oxalylchlorid in Benzol und Hydrolyse des entstandenen Säurechlorids durch feuchte Luft (FIGEE, *R.* **34**, 304). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 140—141° (Zers.). — Liefert bei Einw. von Kalilauge oder bei längerem Kochen mit Wasser Oxalsäure.

e) Phenylisocyanat (Carbanil) und seine Derivate.

Kohlensäuremonoanil, Carbanil, Phenylisocyanat $C_7H_5ON = C_6H_5 \cdot N{:}CO$ *(S. 437)*. *B.* Beim Einleiten von Kohlendioxyd in geschmolzenes Phenylimid des Triphenylphosphins $(C_6H_5)_3P{:}N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2272) bei 130—140° (STAUDINGER, J. MEYER, *Helv.* **2**, 644). In geringer Menge beim Erhitzen von Azodicarbonsäure-anil (Syst. No. 3888) (STOLLÉ, *B.* **45**, 287). — Wird beim Leiten über eine auf 700° erhitzte Silberspirale nicht zersetzt (STAU., ENDLE, *B.* **46**, 1442). Wird beim Erhitzen mit Oxalester auf 220—230° in Triphenyl-isocyanurat (Syst. No. 3889) umgewandelt (BAILEY, MC PHERSON, *Am. Soc.* **39**, 1338). Liefert mit Stickstoffwasserstoffsäure in Äther Carbanilsäureazid (S. 242) (OLIVERI-MANDALÀ, NOTO, *G.* **43** I, 311). Gibt mit Natrium-aci-nitromethan in Benzol außer Nitroessigsäure-anilid und Nitromalonsäuredianilid (MICHAEL, *B.* **38**, 40) noch N.N'-Diphenyl-harnstoff und wenig ms.ω.ω'-Triphenyl-biuret (STEINKOPF, DAEGE, *B.* **44**, 499). Mit Natrium-aci-nitroäthan erhält man N.N'-Diphenyl-harnstoff, ms.ω.ω'-Triphenyl-biuret, Triphenylisocyanurat und Natriumcarbonat (STEI., D.). Liefert mit Nitrosobenzol in Äther im Rohr bei 120° Azobenzol (STAU., EN., *B.* **50**, 1044). Wirkt auf l-Linalool beim Erhitzen wasserabspaltend (ENCLAAR, *C.* **1912** I, 726; vgl. WEEHUIZEN, *R.* **37**, 269); auch d-Methylcamphenilol und Camphenhydrat wird z. T. Wasser entzogen (ASCHAN, *A.* **410**, 227); ebenso reagiert 3-[α-Oxy-isopropyl]-inden (COURTOT, *A. ch.* [9] **4**, 113). Gibt beim Erhitzen mit Benzalazin auf 160—170° im Einschlußrohr die Verbindung $C_6H_5 \cdot N\langle{}^{C_6H_5-CH \cdot N \cdot CO}_{CO \cdot N \cdot CH - C_6H_5}\rangle N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4144); mit anderen Azinen verläuft die Reaktion analog (B., MCPH., *Am. Soc.* **39**, 1331). Mit Benzophenonoxim-N-methyläther (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 224) in Äther erhält man die Verbindung $C_{21}H_{18}O_2N_2$ (s. u.) (SEMPER, LICHTENSTADT, *B.* **51**, 936). Mit Benzophenonoxim-N-phenyläther (S. 175) in Benzol entsteht die Verbindung $C_{26}H_{20}O_2N_2$ (s. u.) (STAU., MIESCHER, *Helv.* **2**, 570). Phenylisocyanat liefert mit Diphenylketen bei 220° im Rohr Diphenylmalonsäure-phenylimid (Syst. No. 3225) (STAU., GÖHRING, SCHÖLLER, *B.* **47**, 46). Beim Erhitzen mit Chinon wird Chinondianil erhalten (STAU., EN., *B.* **50**, 1044). Liefert bei tagelanger Einw. von Oxalsäure-iminoäthyläther-nitril (Ergw. Bd. II, S. 238) in Petroläther eine Verbindung $C_{10}H_{12}O_2N_2$ (s. u.) (HOUBEN, SCHMIDT, *B.* **46**, 3621). Kondensiert sich mit Oxalsäure-bis-iminoäthyläther in Äther zu Oxalsäure-diäthylester-bis-[anilinoformyl-imid] (S. 234) (H., SCH.). Beim Erhitzen mit Urethan auf 130° entstehen Phenylurethan, Phenylallophansäure-äthylester, ω-Phenyl-ω'-carbäthoxy-biuret und Monophenylisocyanurat (Syst. No. 3889)

(DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* **41**, 1008). Vereinigt sich mit Kohlensäure-diäthylester-imid in Äther zu Kohlensäure-diäthylester-anilinoformylimid (H., SCH., *B.* **46**, 2457). Gibt mit Thioglykolsäure in absol. Äther 2.4-Dioxo-3-phenyl-thiazolidin (Syst. No. 4298) und Carbanilid (ANDREASCH, *M.* **38**, 207). Liefert mit Phenyl-cyan-brenztraubensäureäthylester bei 100° 2.4-Dioxo-3-phenyl-5-[α-cyan-benzal]-oxazolidin (Syst. No. 4330) (DIECKMANN, *B.* **44**, 984). Über die Reaktion mit Dimethylanilinoxyd in Äther + Chloroform vgl. STAU., J. MEYER, *Helv.* **2**, 611. Gibt beim Erhitzen mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd und Benzol im Rohr auf 190° [4-Dimethylamino-benzal]-anilin; reagiert analog mit MICHLERschem Keton und 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (STAU., EN., *B.* **50**, 1044). Liefert mit Äthyl-[β-p-toluidino-β-phenyl-äthyl]-keton Äthyl-styryl-keton (C. MAYER, *Bl.* [4] **19**, 430). Umsetzung mit ms-Anilino-desoxybenzoin: BRAZIER, McCOMBIE, *Soc.* **101**, 2354; analoge Umsetzungen mit anderen Aminoketonen: McCo., SCARBOROUGH, *Soc.* **103**, 60. Gibt mit Phenylhydrazin-β-dithiocarbonsäuremethylester 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester (BUSCH, WOLPERT, *B.* **34**, 319; vgl. BUSCH, *B.* **45**, 74). Liefert mit 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid (Syst. No. 2037) in Benzol 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-anilid (Syst. No. 2042), mit 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid in siedendem Benzol 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-anilid (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 1576). Bei der Einw. auf das Phenylimid des Triphenylphosphins erhält man Triphenylphosphinoxyd (STAU., M., *Helv.* **2**, 644). Umsetzung mit 2-Amino-indol (Syst. No. 3183): PSCHORR, HOPPE, *B.* **43**, 2551; mit 5-Imino-3-p-tolyl-pyrazolin (Syst. No. 3568): v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 5. Über die Konstitution der mit N-Methyl-isobenzaldoxim usw. entstehenden Verbindungen vgl. STAU., MIESCHER, *Helv.* **2**, 562.

S. 444, Zeile 20 v. o. statt „1692" lies „1892".

Phenylisocyanatdibromid $C_7H_5ONBr_2$ *(S. 445)*. *B.* Zur Bildung aus Phenylisocyanat und Brom in Chloroform nach GUMPERT (*J. pr.* [2] **32**, 296) vgl. CURTIUS, *J. pr.* [2] **87**, 516. — F: 144°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. — Spaltet beim Aufbewahren Bromwasserstoff ab. Liefert bei längerem Erhitzen oberhalb des Schmelzpunktes 4-Brom-phenylisocyanat und Bromwasserstoff.

Verbindung $C_{10}H_{12}O_2N_2$. *B.* Aus Oxalsäure-iminoäthyläther-nitril (Ergw. Bd. II, S. 238) bei tagelanger Einw. von Phenylisocyanat in Petroläther (HOUBEN, SCHMIDT, *B.* **46**, 3621). — Krystalle (aus Alkohol). F: 184°. — Gibt mit heißer konzentrierter Salzsäure eine isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 210°.

Verbindung $C_{21}H_{18}O_2N_2$. [Ist vielleicht analog der folgenden Verbindung als $\begin{matrix}(C_6H_5)_2C:N(CH_3)\cdot O\\ C_6H_5\cdot N\text{———}CO\end{matrix}$ aufzufassen; vgl. STAUDINGER, MIESCHER, *Helv.* **2**, 562.] *B.* Aus Benzophenonoxim-N-methyläther (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 224) und Phenylisocyanat in Äther (SEMPER, LICHTENSTADT, *B.* **51**, 936). — Krystalle. F: 141—142°.

Verbindung $C_{26}H_{20}O_2N_2 = \begin{matrix}(C_6H_5)_2C:N(C_6H_5)\cdot O\\ C_6H_5\cdot N\text{———}CO\end{matrix}$ (?). *B.* Aus Benzophenonoxim-N-phenyläther (S. 175) und Phenylisocyanat in Benzol bei Zimmertemperatur (STAUDINGER, MIESCHER, *Helv.* **2**, 570). — Krystalle (aus Essigester). F: 164—165°. Leicht löslich in heißem Benzol, schwer in Äther. — Wird beim Kochen mit Alkohol oder alkoh. Natriumäthylat-Lösung in die Komponenten gespalten. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 210° unter Bildung von Kohlendioxyd und wenig Phenylisocyanat.

Kohlensäure-diphenylester-anil $C_{19}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot N:C(O\cdot C_6H_5)_2$ *(S. 446)*. *B.* Aus Phenylsenföl und Bleiphenolat in Phenol bei 100—110° (Chem. Fabr. Ladenburg, D.R.P. 230827; *C.* **1911** I, 601; *Frdl.* **10**, 1322). — Krystalle. F: 134°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

Kohlensäure-dichlorid-anil, Phenylisocyaniddichlorid $C_7H_5NCl_2 = C_6H_5\cdot N:CCl_2$ *(S. 447)*. Verwendung als Gaskampfstoff: J. MEYER, Der Gaskampf, 2. Aufl. [Leipzig 1926], S. 403.

O.N.N'-Triphenyl-isoharnstoff $C_{19}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot N:C(O\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 448)*. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Diphenyl-thioharnstoff und Bleiphenolat in Phenol auf 100—120° (Chem. Fabr. Ladenburg, D. R. P. 230827; *C.* **1911** I, 601; *Frdl.* **10**, 1322). — Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 99°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther, schwer in Benzin, unlöslich in Wasser.

Kohlensäuredianil, Diphenylcarbodiimid $C_{13}H_{10}N_2 = C_6H_5\cdot N:C:N\cdot C_6H_5$. Trimeres Carbodiphenylimid, β-Carbodiphenylimid $C_{39}H_{30}N_6$ *(S. 450)*. Liefert beim Erwärmen mit Pyridin-hydrochlorid und aufeinanderfolgenden Behandeln des Reaktionsproduktes mit p-Toluidin und mit Salzsäure das Hydrochlorid des Glutacondialdehyd-bis-p-tolylimids (REITZENSTEIN, BREUNING, *J. pr.* [2] **83**, 118).

N.N'.N''-Triphenyl-guanidin, α-Triphenylguanidin $C_{19}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5)_2$ *(S. 451)*. *B.* Durch längeres Kochen von N.N'-Diphenyl-thioharnstoff mit Pyridin (RAFFO, ROSSI, *G.* **44** I, 107) oder mit Piperidin (RA., BALDUZZI, *G.* **47** I, 73). Aus 3.5-Bis-phenylimino-2.4-diphenyl-1.2.4-thiodiazolidin (Syst. No. 4560) durch Einw. von Brom in Alkohol oder von konz. Salzsäure, ferner unmittelbar aus N.N'-Diphenyl-thioharnstoff bei der Oxydation mit Brom in warmem Alkohol (FROMM, *A.* **394**, 286). — Tritt in einer unbeständigen Form vom Schmelzpunkt 138° und einer beständigen Form vom Schmelzpunkt 144,2° auf (LAUTZ, *Ph. Ch.* **84**, 621; vgl. LEHMANN, Molekularphysik, Bd. I [Leipzig 1888], S. 199). Krystallisationsgeschwindigkeit der beiden Modifikationen in reinem Zustand und in Gemischen mit Phthalid; Umwandlungsgeschwindigkeit: LAU. D^{16}: 1,163 (beständige Form), 1,15 (unbeständige Form) (LAU.). Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **105**, 1374. Die beständige Form bildet mit beständigem Acetamid ein Eutektikum bei 78° und 93,5 Gew.-% Acetamid; Eutektika der labilen Formen: LAU., *Ph. Ch.* **84**, 636. Thermische Analyse der Systeme der beiden Formen mit beständigem Triphenylmethan (die beständige Modifikation liefert ein Eutektikum bei 81° und ca. 20 Gew.-% Triphenylguanidin): LAU. Thermische Analyse der Systeme mit Phthalid: LAU.

$C_{19}H_{17}N_3 + HBr + AuBr_3$. Rote Nadeln (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 375). — $2C_{19}H_{17}N_3 + 2HCl + OsCl_4$. Gelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure) (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 336). — $2C_{19}H_{17}N_3 + 2HBr + OsBr_4$. Tiefrote Kryställchen (G., M., *Z. anorg. Ch.* **89**, 322). — $2C_{19}H_{17}N_3 + 2HCl + IrCl_4$. Braune Nadeln (G., OTTENSTEIN, *Z. anorg. Ch.* **89**, 348). — $2C_{19}H_{17}N_3 + 2HBr + PtBr_4$. Orangerote Nadeln (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 416).

f) Schwefel-Analoga des Phenylisocyanats und ihre Derivate.

Thiokohlensäure-anil, Thiocarbanil, Phenylisothiocyanat, Phenylsenföl $C_7H_5NS = C_6H_5 \cdot N:CS$ *(S. 453)*. *B.* Bildet sich leicht aus den Salzen der Dithiocarbanilsäure, so beim Erwärmen des sauren Kaliumsalzes mit Wasser (RATHKE, *B.* **11**, 960), beim Erwärmen des Bleisalzes (M. MAYER, FEHLMANN, *C.* **1910** II, 930; vgl. HELLER, BAUER, *J. pr.* [2] **65**, 369), bei der Einw. von Chlorameisensäureester auf das Ammoniumsalz (WHEELER, DUSTIN, *Am.* **24**, 432; ANDREASCH, *M.* **27**, 1219). Durch Erhitzen von S-Trichlormethyl-N-phenyl-thiohydroxylamin $C_6H_5 \cdot NH \cdot S \cdot CCl_3$ auf 125—130° (JOHNSON, HEMINGWAY, *Am. Soc.* **38**, 1865). Aus dem Phenylimid des Triphenylphosphins $(C_6H_5)_3P:N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2272) in siedendem Schwefelkohlenstoff (STAUDINGER, J. MEYER, *Helv.* **2**, 644). — *Darst.* Man fügt unter beständigem Rühren allmählich 56 g Anilin zu einer gekühlten Mischung aus 54 g Schwefelkohlenstoff und 90 cm³ Ammoniak (D: 0,9) und behandelt die wäßr. Lösung des entstandenen Ammoniumsalzes der Dithiocarbanilsäure mit Bleinitrat-Lösung (Organic Syntheses, Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 437). — D_4^{0}: 1,1288; D_4^{25}: 1,1202; D_4^{50}: 1,1061 (KURNAKOW, SHEMTSCHUSHNY, *Ph. Ch.* **83**, 494; Ж. **44**, 1977). Viscosität bei 25°: 0,01397; bei 35°: 0,01199; bei 50°: 0,00978 g/cmsec (KU., SH.). Oberflächenspannung zwischen 13,2° (41,5 dyn/cm) und 152,2° (26,3 dyn/cm): BOLLE, GUYE, *J. Chim. phys.* **3** [1905], 41; vgl. a. MORGAN, CHAZAL, *Am. Soc.* **35**, 1823. Kryoskopisches Verhalten in Schwefel: BECKMANN, PLATZMANN, *Z. anorg. Ch.* **102**, 206. Dichte und Viscosität der Gemische mit Diäthylamin: KU., SH.

Phenylsenföl wird beim Leiten über eine auf 700° erhitzte Silberspirale nicht zersetzt (STAUDINGER, ENDLE, *B.* **46**, 1442). Liefert beim Erhitzen mit Eisenpulver in Maschinenöl auf 290° Benzonitril (BAYER & Co., D. R. P. 259364; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 204). Beim Erhitzen mit Stickstoffwasserstoffsäure in Äther unter Druck auf 40—50° entsteht Thiocarbanilsäureazid, beim Erhitzen auf 60—70° erhält man 5-Amino-1-phenyl-tetrazol (Syst. No. 4110) (OLIVERI-MANDALÀ, NOTO, *G.* **43** I, 312; O.-M., *G.* **44** I, 671; vgl. O.-M., *G.* **52** I, 103; STOLLÉ, *B.* **55**, 1291). {Thiocarbanilsäure-O-äthylester entsteht .... bei gewöhnlicher Temperatur}; in guter Ausbeute bilden sich Thiocarbanilsäure-O-ester bei der Umsetzung von Phenylsenföl mit Natriumalkoholaten (ROSHDESTWENSKI, Ж. **41**, 1441; *C.* **1910** I, 910). Bei tagelangem Erwärmen von Phenylsenföl mit Phenol auf 80° entsteht Thiocarbanilsäure-O-phenylester (SCHNEIDER, WREDE, *B.* **47**, 2040). Phenylsenföl liefert mit Bleiphenolat in Phenol bei 100—110° Kohlensäure-diphenylester-anil (Chem. Fabr. Ladenburg, D.R.P. 230827; *C.* **1911** I, 601; *Frdl.* **10**, 1322). Gibt mit Chloressigsäureanhydrid bei 160—180° 2.4-Dioxo-3-phenyl-thiazolidin und Chloracetanilid (DUBSKY, GRÄNACHER, *B.* **50**, 1689). Beim Erhitzen mit Harnstoff oder Thioharnstoff für sich oder in alkoh. Lösung entstehen N.N'-Diphenyl-thioharnstoff und Cyanamid (PIERONI, *G.* **42** II, 184). Bei Einw. von 0,67 Mol Benzilsäure in der Wärme entsteht 4-Phenylimino-3.5.5-triphenyl-thiazolidon-(2) (Syst. No. 4298), mit 1 Mol Benzilsäuremethylester und Natrium in Xylol Thiocarbanilsäure-O-methylester (S. 242) (BETTSCHART, BISTRZYCKI, *Helv.* **2**, 130). Liefert mit Benzilsäure in Eisessig-Schwefelsäure in der Kälte Thiocarbanilsäure-S-[α-carboxy-benzhydrylester] (S. 244) (BECKER, BI., *B.* **47**, 3151). Mit Natrium-acetessigester in Äther entsteht die Natriumverbindung des Acetylmalonsäure-äthylester-thioanilids (S. 280) (WORRALL, *Am. Soc.* **40**, 418). Bei Einw. von Natrium-benzylacetessigester in siedendem Toluol und Behandlung des

Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure erhält man eine Verbindung $(C_{15}H_{15}NS)_x$ (s. u.) (Wo., *Am. Soc.* **40**, 423). Liefert mit Iminodiessigsäure in siedendem Alkohol 3-Phenyl-2-thiohydantoin-essigsäure-(1) (BAILEY, SNYDER, *Am. Soc.* **37**, 941). Gibt mit ω-Phenyl-carbazinsäureäthylester (Syst. No. 2040) in alkoh. Kalilauge 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester, 5-Mercapto-1.4-diphenyl-3.5-oxido-1.2.4-triazolin (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3888) und Thiocarbanilsäure-O-äthylester (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 1575, 1580). Beim Erwärmen mit dem Phenylimid des Triphenylphosphins $(C_6H_5)_3P:N\cdot C_6H_5$ bildet sich Triphenylphosphinsulfid $(C_6H_5)_3PS$ (STAUDINGER, J. MEYER, *Helv.* **2**, 644).

$C_6H_5\cdot N$——N
HS·C<O,N>C
C_6H_5

„Polymeres Benzylthioacetanilid" $(C_{15}H_{15}NS)_x = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5)_x$ (?). *B.* Bei der Einw. von Natrium-benzylacetessigester auf Phenylsenföl in siedendem Toluol und nachfolgenden Behandlung des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure (WORRALL, *Am. Soc.* **40**, 423). — Gelbe Krystalle. F: 222—223° (Zers.). Fast unlöslich in Alkohol und Benzol, ferner in Natronlauge und Salzsäure.

S.N.N-Trimethyl-N'-phenyl-isothioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = C_6H_5\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 460)*. *B.* Geschwindigkeit der Bildung des Hydrojodids aus N.N-Dimethyl-N'-phenyl-thioharnstoff und Methyljodid in absol. Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 343.

S. 460, Zeile 11 v. o. statt „N.N'-Dimethyl-" lies „N.N-Dimethyl-".

S-Methyl-N.N-diäthyl-N'-phenyl-isothioharnstoff $C_{12}H_{18}N_2S = C_6H_5\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht durch Einw. von Methyljodid auf N.N-Diäthyl-N'-phenyl-thioharnstoff (GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 340). — $C_{12}H_{18}N_2S + HI$. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser und absol. Alkohol bei 25°: G., H.

S-Methyl-N.N'-diphenyl-isothioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = C_6H_5\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 460)*. *B.* Geschwindigkeit der Bildung des Hydrojodids aus N.N'-Diphenyl-thioharnstoff und Methyljodid in absol. Alkohol: GOLDSCHMIDT, GRINI, *Z. El. Ch.* **19**, 232. Einw. von Mercurinitrit: RÂY, GUHA, *Soc.* **115**, 267. Beim Erhitzen mit Diphenylcarbamidsäurechlorid im Rohr auf 150° erhält man N-Methyl-N.N'-diphenyl-harnstoff und Phenylsenföl (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 136). — $C_{14}H_{14}N_2S + HI$. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol: Go., GR.

S. 460, Zeile 22 v. o. statt „3-Methyl-2.4-diphenyl-thiosemicarbazid" lies „S-Methyl-2.4-diphenyl-isothiosemicarbazid".

S-Methyl-N-äthyl-N.N'-diphenyl-isothioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = C_6H_5\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht durch Einw. von Methyljodid auf N-Äthyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff in Alkohol; Geschwindigkeit dieser Reaktion: GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 344.

S-Methyl-N.N'-diphenyl-N-acetyl-isothioharnstoff $C_{16}H_{16}ON_2S = C_6H_5\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus S-Methyl-N.N'-diphenyl-isothioharnstoff durch Einw. von Acetylchlorid in Benzol oder durch Erwärmen mit Acetanhydrid (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 135). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 71°. Löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther. Schwer löslich in verd. Säuren. Alkalien spalten die Acetylgruppe ab.

S-Methyl-N.N'-diphenyl-N-[3-nitro-benzoyl]-isothioharnstoff $C_{21}H_{17}O_3N_3S = C_6H_5\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus S-Methyl-N.N'-diphenyl-isothioharnstoff und 3-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von 1 Mol Pyridin in Benzol (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 135). — Krystalle (aus Gasolin). F: 101°.

S-Äthyl-N.N'-diphenyl-isothioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = C_6H_5\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 460)*. *B.* Geschwindigkeit der Bildung des Hydrojodids aus N.N'-Diphenyl-thioharnstoff und Äthyljodid in absol. Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, HOUGEN, *Z. El. Ch.* **22**, 344. — Reaktion mit Mercurinitrit: RÂY, GUHA, *Soc.* **115**, 267. — $C_{15}H_{16}N_2S + HI$. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 25°: Go., Hou.

N.N'-Diphenyl-S-p-tolyl-isothioharnstoff $C_{20}H_{18}N_2S = C_6H_5\cdot N:C(S\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Quecksilberoxyd auf N.N'-Diphenyl-thioharnstoff in Benzol und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Thio-p-kresol (ARNDT, *A.* **384**, 348). — Schwach vanilleartig riechende Krystalle (aus Alkohol). F: 119—120°. Schwer löslich in Schwefelsäure. Die Salze sind sehr wenig löslich.

N-Methyl-N.N'-diphenyl-S-chloracetyl-isothioharnstoff (?) $C_{16}H_{15}ON_2ClS = C_6H_5\cdot N:C(S\cdot CO\cdot CH_2Cl)\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus N-Methyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff und Chloracetylchlorid in Aceton (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **101**, 568). — $C_{16}H_{15}ON_2ClS + HCl$. Zerfließliche Nadeln. Schmilzt bei ca. 147° unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Sehr leicht löslich in Wasser.

N.N'-Diphenyl-S-benzoyl-isothioharnstoff $C_{20}H_{16}ON_2S = C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 462)*. — $C_{20}H_{16}ON_2S + HCl$. Schmilzt bei 112—113° unter Entwicklung von Chlorwasserstoff (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **101**, 2511). Geht beim Erwärmen mit Alkohol auf 40° oder bei der Einw. von kaltem Wasser oder auf Zusatz von Wasser zur Aceton-Lösung in N.N'-Diphenyl-N-benzoyl-thioharnstoff über.

N-Methyl-N.N'-diphenyl-S-benzoyl-isothioharnstoff $C_{21}H_{18}ON_2S = C_6H_5 \cdot N:C(S \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus N-Methyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff und Benzoylchlorid in Aceton (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **101**, 2522). — $C_{21}H_{18}ON_2S + HCl$. Amorph. Schmilzt unter Entwicklung von Chlorwasserstoff bei 98—99°. Unlöslich in Wasser. Gibt bei der Einw. von siedendem Alkohol N-Methyl-N.N'-diphenyl-N'-benzoyl-thioharnstoff. Spaltet auch beim Kochen mit Wasser Chlorwasserstoff ab.

Verbindung $C_{13}H_{20}NSP = C_6H_5 \cdot N:C\!<\!\underset{S}{}\!>\!P(C_2H_5)_3$ *(S. 463)*. Zerfällt beim Erhitzen in Phenylsenföl und Triäthylphosphin (STAUDINGER, J. MEYER, *Helv.* **2**, 618).

g) Derivate der Anilin-N-carbonsäure-N-thiocarbonsäure.

Anilin-N-carbonsäureäthylester-N-thiocarbonsäure-anilid, N.N'-Diphenyl-N-carbäthoxy-thioharnstoff $C_{16}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 466)*. Gibt beim Verschmelzen mit Chloracetylchlorid 2-Phenylimino-3-phenyl-thiazolidon-(4) (Syst. No. 4298) (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **101**, 561).

N.N'-Diphenyl-harnstoff-N.N'-bis-[thiocarbonsäure-äthylanilid] $C_{31}H_{30}ON_4S_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CS \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CS \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Phosgen auf 2 Mol N-Äthyl-N.N'-diphenyl-thioharnstoff und 2 Mol Pyridin in Benzol (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 133). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166°.

Kupplungsprodukte aus Anilin und Glykolsäure.

Anilinoessigsäure, N-Phenyl-glycin $C_8H_9O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 468)*. *Darst.* Ausführungsformen der Darstellung aus Chloressigsäure und Anilin: HOUBEN, *B.* **46**, 3988; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 244603; *C.* **1912** I, 1065; *Frdl.* **10**, 335; Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D. R. P. 244825; *C.* **1912** I, 1163; *Frdl.* **10**, 334. Zur technischen Darstellung des Phenylglycins vgl. G. COHN in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. Bd. VI [Berlin-Wien 1930], S. 239. — Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung des Natriumsalzes und des Kupfersalzes: LEY, HEGGE, *B.* **48**, 80. Fluorescenzspektrum in Alkohol, alkoh. Salzsäure und alkoh. Natriumäthylat-Lösung: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 53. — Mit einer salzsauren Lösung von Nitrosylchlorid oder Natriumnitrit erhält man das Hydrochlorid des N-[p-Nitroso-phenyl]-glycins (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 345) (HOUBEN, *B.* **46**, 3988; J. D. RIEDEL, D. R. P. 268208; *C.* **1914** I, 203; *Frdl.* **11**, 287). Über Bildung von Oxalsäure beim Erhitzen mit Salpetersäure vgl. MÖRNER, *H.* **95**, 272. Über die Umwandlung in Indoxyl durch die Ätzalkali-Schmelze bei Gegenwart von Natrium oder Natriumamid vgl. FEUCHTER, *Ch. Z.* **38**, 273; durch Verschmelzen des Kaliumsalzes mit Kaliumhydroxyd und Kalk: BASF, D. R. P. 255691; *C.* **1913** I, 481; *Frdl.* **11**, 314. Zur Bildung von N-Phenyl-N-carboxy-glycin beim Einleiten von CO_2 in die alkal. Lösung von Phenylglycin vgl. SIEGFRIED, SCHUTT, *H.* **81**, 273. Liefert mit Cyanamid in siedendem 95%igem Alkohol 1.4-Diphenyl-2.5-dioxo-piperazin und 2-Imino-1-phenyl-imidazolidon-(4) (Syst. No. 3587) (ELLINGER, MATSUOKA, *H.* **89**, 443). Bei mäßigem Erwärmen mit Phenylisocyanat entsteht 1.3-Diphenyl-hydantoin (Syst. No. 3587) (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **45**, 383). Durch Verschmelzen mit o-Toluidin, dessen Hydrochlorid, 2-Nitro-toluol und Ferrochlorid bei 180—200° erhält man einen Farbstoff der Fuchsingruppe (Höchster Farbw., D. R. P. 270930; *C.* **1914** I, 1043; *Frdl.* **11**, 229). Phenylglycin liefert bei der Einw. von Tyrosinase in Gegenwart von p-Kresol in wäßr. Lösung Ammoniak und Benzaldehyd (CHODAT, SCHWEIZER, *Bio. Z.* **57**, 432). — Salze. Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung des Natriumsalzes und des Kupfersalzes: LEY, HEGGE, *B.* **48**, 80.

Anilinoessigsäure-methylester $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 470)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 53. Fluorescenzspektrum in Alkohol und alkoh. Salzsäure: L., v. E.

Anilinoessigsäure-äthylester $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 470)*. *B.* Durch Veresterung von Anilinoessigsäure mit alkoh. Salzsäure (SCHROETER, *A.* **418**, 216). — Kp_{18}: 163° (SCH.). — Gibt mit Methionsäuredichlorid in Chloroform den Diäthylester des Methionyl-bis-[N-phenyl-glycins] (SCH.). Liefert mit Oxalylchlorid in siedendem Benzol den Diäthylester des Oxalsäure-bis-[N-carboxymethyl-anilids] (S. 265) (FIGEE, *R.* **34**, 313). Beim Kochen des Hydrochlorids mit Kaliumrhodanid in Alkohol und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure erhält man 3-Phenyl-2-thio-hydantoin (WHEELER,

BRAUTLECHT, *Am.* **45**, 455). — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. Platten (aus Alkohol + Äther). F: ca. 119° (WH., B., *Am.* **45**, 454). Zersetzt sich beim Aufbewahren oder Erwärmen unter Grünfärbung.

Anilinoessigsäure-[β-diäthylamino-äthylester], N-Phenyl-glycin-[β-diäthyl-amino-äthylester] $C_{14}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Physiologische Wirkung des Hydrochlorids: FROMHERZ, *Ar. Pth.* **76**, 295.

Anilinoessigsäure-amid, N-Phenyl-glycinamid $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 471)*. Gibt beim Erhitzen mit Chloracetamid auf 170° 4-Phenyl-2.6-dioxo-piperazin (DUBSKY, *B.* **52**, 228).

Anilinoacethydroxamsäure, N-[N-Phenyl-glycyl]-hydroxylamin $C_8H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(OH){:}N \cdot OH$ *(S. 473)*. Nadeln (aus Essigester). F: 126° (Zers.) (LEY, MÄNNCHEN, *B.* **46**, 756). Gibt mit Eisenchlorid Kirschrotfärbung. — Kupfersalz. Grün, amorph. Löslich in Natronlauge mit blauvioletter Farbe.

Anilinothioessigsäure-amid, Anilinothioacetamid $C_8H_{10}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(SH){:}NH$ *(S. 473)*. *B.* Aus Anilinoacetonitril und Schwefelwasserstoff (JOHNSON, BURNHAM, *Am.* **47**, 239). — F: 166° (Zers.).

Methylanilinoessigsäure, N-Methyl-N-phenyl-glycin $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 473)*. *B.* Beim Kochen von Methylanilin mit chloressigsaurem Natrium in Wasser (HOUBEN, *B.* **46**, 3992). Das Hydrochlorid entsteht durch Verseifen der Ester mit rauchender Salzsäure (ÖCHSLIN, *A. ch.* [9] **1**, 244). — Ist nach HOUBEN flüssig, bildet nach ÖCHSLIN Krystalle (aus Äther) und schmilzt bei 95—100°. Ziemlich löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (Ö.). — Zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur in Kohlendioxyd und Dimethylanilin (H.; Ö.). Farbreaktion mit Salpetersäure: STOLLÉ, *J. pr.* [2] **90**, 275. — $C_9H_{11}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 215—216° (Zers.) (H.).

Methylanilinoessigsäure-äthylester $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 474)*. *B.* Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Bromessigsäureäthylester auf ca. 180° (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1607). — Kp_{17}: 156—157°.

Methylanilinoessigsäure-propylester $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dimethylanilin und Chloressigsäurepropylester bei 150—225° (ÖCHSLIN, *A. ch.* [9] **1**, 243). — Kp_{24}: 175°.

Methylanilinoessigsäure-isoamylester $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog dem Propylester (ÖCHSLIN, *A. ch.* [9] **1**, 243). — Gelbliches Öl. Kp_{17}: 179—181°; Kp: 300—302°. — Liefert beim Erhitzen mit Arsentrichlorid in Gegenwart von Pyridin auf 108° den Isoamylester der [N-Methyl-N-phenyl-glycin]-arsinsäure-(4) (Syst. No. 2325), den Diisoamylester der Bis-[N-methyl-N-phenyl-glycin]-arsinigsäure-(4) (Syst. No. 2320) und den Isoamylester des [N-Methyl-N-phenyl-glycin]-arsenoxyds-(4) (Syst. No. 2320).

Methylanilinoessigsäure-l-menthylester $C_{19}H_{29}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Beim Erhitzen von Chloressigsäure-l-menthylester mit Methylanilin (FRANKLAND, BARROW, *Soc.* **105**, 994). — Tafeln (aus Alkohol). F: 83,5—84,5°. $[\alpha]_D^{20}$: —51,4° (in Methanol; p = 5). Leicht löslich in Alkohol, Petroläther und Chloroform.

Äthylanilinoessigsäure-äthylester, N-Äthyl-N-phenyl-glycinäthylester $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diäthylanilin und Bromessigester bei 180° (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1606). — Kp_{42}: 178°; Kp_{759}: 280°. Wird im Licht und an der Luft braun. — $2C_{12}H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbes Krystallpulver. Wird bei 135° bis 140° fast weiß und schmilzt bei 150° unter Zersetzung.

Äthylanilinoessigsäure-isoamylester $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Diäthylanilin und Chloressigsäure-isoamylester bei 240° (ÖCHSLIN, *A. ch.* [9] **1**, 244). — Kp_{18}: 187°.

Isoamylanilinoessigsäure-isoamylester $C_{18}H_{29}O_2N = C_6H_5 \cdot N(C_5H_{11}) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Isoamylanilin und Chloressigsäureisoamylester bei ca. 175° (ÖCHSLIN, *A. ch.* [9] **1**, 244). — Kp_{30}: 215—216°.

Diphenylaminoessigsäure $C_{14}H_{13}O_2N = (C_6H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus je 1 Mol Chloressigsäure und Diphenylamin bei tagelangem Erhitzen auf 180—200° in sehr geringer Menge (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **90**, 274). Durch Verseifen des Äthylesters (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (ST.). — Nadeln (aus Petroläther). F: ca. 113°. Schwer löslich in Wasser und Petroläther, sehr leicht in Alkohol, Äther und Chloroform. — Zerfällt bei 110—120° unter Kohlendioxyd-Abspaltung. Gibt mit Salpetersäure eine rotviolette Färbung.

Diphenylaminoessigsäure-äthylester $C_{16}H_{17}O_2N = (C_6H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diazoessigester und Diphenylamin bei 120—130° (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **90**, 274). Aus Bromessigester und Diphenylamin bei 160° (ST.). — Kp_{20}: 205°.

Oxalsäure - bis - [N - carboxymethyl - anilid], Oxalyl - bis - [N - phenyl - glycin] $C_{18}H_{16}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CO \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht beim Kochen von Anilinoessigsäure-äthylester mit Oxalylchlorid in Benzol und Verseifen des entstandenen Diäthylesters mit 10%iger Kalilauge (FIGEE, *R.* **34**, 313, 317). — Nadeln (aus Wasser). F: 217° bis 219° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Diäthylester $C_{22}H_{24}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* s. o. bei der Säure (FIGEE, *R.* **34**, 314). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 87° bis 88°. Krystallisiert aus Benzol in bei 105—106° schmelzenden Nadeln mit 1 Mol C_6H_6, die das Krystallbenzol beim Umkrystallisieren aus Chloroform-Petroläther nicht abgeben und erst beim Erhitzen auf 100° im Luftstrom oder bei der Wasserdampf-Destillation benzolfrei werden. — Gibt bei der Einw. von flüssigem Ammoniak Oxamid und N-Phenyl-glycinamid.

N-Carboxymethyl-dithiocarbanilsäure-benzylester, N-Phenyl-glycin-N-dithiocarbonsäure-benzylester $C_{16}H_{15}O_2NS_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Man schüttelt eine Lösung von N-Phenyl-glycin in Kalilauge mit Schwefelkohlenstoff und darauf mit Benzylchlorid (SIEGFRIED, WEIDENHAUPT, *H.* **70**, 156). — Nadeln (aus Wasser). F: 171°. Löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform, unlöslich in Ligroin. 100 cm^3 der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 20° 0,0038 g. — $Ba(C_{16}H_{14}O_2NS_2)_2$. Nadeln.

Anilin-N.N-diessigsäure, Phenyliminodiessigsäure $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ *(S. 480). Darst.* Zur Darstellung aus Chloressigsäure und Anilinoessigsäure vgl. JOHNSON, BENGIS, *Am. Soc.* **33**, 749. — F: 152—155° (Zers.) (J., B.). — $CuC_{10}H_9O_4N + H_2O$. Grüne Krystalle (DUBSKY, SPRITZMANN, *J. pr.* [2] **96**, 118). — $CuC_{10}H_9O_4N + NH_3$. Dunkelblaugrüne Nadeln oder Prismen (D., SP.). — $AgC_{10}H_{10}O_4N$. Nadeln. Ist lichtempfindlich (D., SP., *J. pr.* [2] **96**, 110). — $Ag_2C_{10}H_9O_4N$. Ist lichtempfindlich (D., SP.). — $ZnC_{10}H_9O_4N + 3\,H_2O$ (D., SP.).

Dimethylester $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ *(S. 480).* Kp_{25}: 216—218° (JOHNSON, BENGIS, *Am. Soc.* **33**, 750).

Diäthylester $C_{14}H_{19}O_4N = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 480). B.* Durch Erhitzen von Äthylanilinoessigsäure-äthylester mit Bromessigester (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1607). — Kp_{15}: 201° (TH., W.); Kp_6: 200—206° (JOHNSON, BENGIS, *Am. Soc.* **33**, 750).

Diamid $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_2$ *(S. 481).* Durch Sublimation bei 250° unter 18 mm Druck entsteht 4-Phenyl-2.6-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) (DUBSKY, *B.* **52**, 227).

Glykolsäure-anilid $C_8H_9O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$ *(S. 481).* Ebullioskopisches Verhalten in Wasser: MELDRUM, TURNER, *Soc.* **97**, 1808; in Alkohol, Aceton, Äther, Benzol und Chloroform: M., T., *Soc.* **97**, 1609.

Isobutyloxy-essigsäure-anilid $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutyloxyacetylchlorid und Anilin in Äther (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] **26**, 263). — Nadeln (aus Petroläther). F: 45°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

2 - Oxy - phenoxyessigsäure - anilid $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 482).* F: 165° (BORUTTAU, *C.* **1919** III, 832). — Physiologische Wirkung: B.

Carbomethoxyglykolsäure-anilid $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Carbomethoxyglykolsäurechlorid in Anilin und Äther unter Kühlung (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* **47**, 774). — Krystalle (aus Essigester und Ligroin). F: 101—102°. Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser; sehr wenig löslich in Petroläther, leicht in heißem Alkohol und kaltem Aceton. — Gibt mit 1 n-Natronlauge das Carbanilsäurederivat der Glykolsäure (S. 229).

O-Thiocarbanilsäurederivat des Glykolsäureanilids $C_{15}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem O-Thiocarbanilsäurederivat der Glykolsäure (S. 244) und 2 Mol Anilin in heißem Wasser (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **84**, 664). Aus Dithiokohlensäure-O.S-bis-[carboxy-methylester] (Ergw. Bd. III/IV, S. 97) und 2 Mol Anilin in Wasser auf dem Wasserbad (H., *J. pr.* [2] **84**, 648). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133—134°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Wasser. Löslich in verd. Natronlauge.

Mercaptoessigsäure - anilid, Thioglykolsäure - anilid $C_8H_9ONS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SH$ *(S. 483). B.* Aus Carbonyl-bis-thioglykolsäure *(Hptw. Bd. III, S. 252)* und Anilin in Wasser auf dem Wasserbad (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **84**, 649). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110,5—111°.

Äthylxanthogenessigsäure-anilid $C_{11}H_{13}O_2NS_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ *(S. 485)*. *B.* Zur Bildung aus Chloracetanilid und Kaliumxanthogenat vgl. Holmberg, Psilanderhielm, *J. pr.* [2] **82**, 449. — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 91,5—92°.

[Aminothioformyl-mercaptoessigsäure]-anilid, [Thiocarbaminyl-thioglykolsäure]-anilid $C_9H_{10}ON_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH_2$ *(S. 485)*. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der Dithiocarbamidsäure und Chloracetanilid in viel Wasser bei Zimmertemperatur (Holmberg, Psilanderhielm, *J. pr.* [2] **82**, 444). — Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 152—153°. — Gibt mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad Rhodanin (Syst. No. 4298).

[Methylanilinothioformyl-mercaptoessigsäure]-anilid $C_{16}H_{16}ON_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der N-Methyl-dithiocarbanilsäure *Hptw., S. 421* und Chloracetanilid in verd. Alkohol (Holmberg, Psilanderhielm, *J. pr.* [2] **82**, 449). — Prismen (aus Alkohol). F: 139—139,5°. Fast unlöslich in heißem Wasser.

Anilid des Trithiokohlensäure-äthylester-carboxymethylesters $C_{11}H_{13}ONS_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus äthyltrithiokohlensaurem Kalium und Chloracetanilid in verd. Alkohol bei Zimmertemperatur (Holmberg, Psilanderhielm, *J. pr.* [2] **82**, 450). — Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 98°.

Thiocarbonyl-bis-[thioglykolsäure-anilid], Dianilid des Trithiokohlensäure-bis-carboxymethylesters $C_{17}H_{16}O_2N_2S_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der Dithiocarbamidsäure und Chloracetanilid in wenig Wasser bei Zimmertemperatur (Holmberg, Psilanderhielm, *J. pr.* [2] **82**, 444). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 217—219° (Zers.).

Thiodiglykolsäure-dianilid $C_{16}H_{16}O_2N_2S = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2S$ *(S. 486)*. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der Dithiocarbamidsäure oder aus dem Kaliumsalz der Trithiokohlensäure und Chloracetanilid (Holmberg, Psilanderhielm, *J. pr.* [2] **82**, 445). — F: 168°.

Sulfondiessigsäure-dianilid $C_{16}H_{16}O_4N_2S = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2SO_2$ *(S. 486)*. *B.* Aus dem Diphenacylsulfondioxim vom Schmelzpunkt 209° (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 543) und Phosphorpentachlorid in Äther (Fromm, Schömer, *A.* **399**, 362). — Krystalle (aus Alkohol). F: 215°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Nitrobenzol, schwer in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Petroläther und Benzol. — Zerfällt bei der Destillation mit Natronlauge in Schwefelsäure, Essigsäure und Anilin.

Dithiodiglykolsäure-dianilid $C_{16}H_{16}O_2N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S-]_2$ *(S. 486)*. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Carbonyl-bis-thioglykolsäure *(Hptw. Bd. III, S. 252)* und Anilin in Wasser (Holmberg, *J. pr.* [2] **84**, 649). — Blätter (aus Alkohol). F: 165—166°.

Glykolsäure-methylanilid $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Carbomethoxyglykolsäure-methylanilid in Aceton und 1 n-Natronlauge bei 20° (E. Fischer, H. O. L. Fischer, *B.* **47**, 774). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 52,5—53°. Leicht löslich in Wasser, Aceton, Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Petroläther und Ligroin.

Carbomethoxyglykolsäure-methylanilid $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Carbomethoxyglykolsäurechlorid und Methylanilin in Äther unter Kühlung (E. Fischer, H. O. L. Fischer, *B.* **47**, 773). — Prismen oder Platten (aus Äther). F: 82—83°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser, leicht in Benzol. — Gibt in Aceton mit 1 n-Natronlauge Glykolsäure-methylanilid.

Glykolsäure-benzoylanilid $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Schütteln von Benzoesäure-phenylimid-chlorid in Äther oder Ligroin mit einer wäßr. Lösung von glykolsaurem Natrium (Mumm, *B.* **43**, 889). — Prismen (aus Alkohol). F: 151°. Löslich in Alkohol, Benzol und Äther, unlöslich in Wasser.

Kupplungsprodukte aus Anilin und Oxypropionsäuren, Oxybuttersäuren und weiteren acyclischen sowie isocyclischen Oxycarbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

α-Anilino-propionsäurenitril, [α-Cyan-äthyl]-anilin $C_9H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ *(S. 489)*. *B.* Bei der Einw. von Kaliumcyanid in wenig Wasser auf eine gekühlte Lösung von Acetaldehyd und Anilin in Eisessig (v. Walther, Hübner, *J. pr.* [2] **93**, 123). — Nadeln (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 92°.

α-Äthylanilino-propionsäureäthylester, N-Äthyl-N-phenyl-alanin-äthylester $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 490)*. *B.* Durch Erhitzen von Diäthylanilin und α-Brom-propionsäure-äthylester zum Sieden (Thorpe, Wood, *Soc.* **103**, 1605). — Gelbliches Öl. Kp_{20}: 156°.

Milchsäure-anilid $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ *(S. 490)*. F: 58,5—59,1° (MELDRUM, TURNER, *Soc.* **97**, 1607). — Ebullioskopisches Verhalten in Wasser, Alkohol, Aceton, Äther, Benzol und Chloroform: M., T., *Soc.* **97**, 1609, 1808.

α-Formyloxy-propionsäure-anilid, Formylmilchsäure-anilid $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot CHO) \cdot CH_3$. *B.* Aus Formylmilchsäurechlorid und Anilin (BLAISE, *C. r.* **154**, 1087; *Bl.* [4] **15**, 664). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 82° (BLAISE, Priv.-Mitt.).

α-Chloracetoxy-propionsäure-anilid, [Chloracetyl-milchsäure]-anilid $C_{11}H_{12}O_3NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chloracetyl-milchsäurechlorid und Anilin (BLAISE, *Bl.* [4] **15**, 669). — Nadeln (aus Benzol). F: 95—96°. Schwer löslich in kaltem Äther.

β-Methylanilino-propionsäureamid $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Methyl-[β-brom-äthyl]-anilin mit überschüssigem Kaliumcyanid in wäßrig-alkoholischer Lösung in geringer Menge, neben dem entsprechenden Nitril (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **50**, 1647). — Krystalle. F: 85°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Äther.

β-Methylanilino-propionsäurenitril $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* s. o. beim Amid. — Riecht angenehm. Kp_{23}: 186° (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **50**, 1647). Leicht löslich in verd. Säuren.

β-Methylanilino-propionsäurenitril-hydroxymethylat, Dimethyl-[β-cyan-äthyl]-phenyl-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(OH)(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. — Jodid $C_{11}H_{15}N_2I$. *B.* Aus β-Methylanilino-propionsäurenitril beim Erwärmen mit Methyljodid (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **50**, 1648). Krystalle (aus Alkohol). F: 132° (Zers.).

α-Äthylanilino-buttersäureäthylester $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 493)*. *B.* Aus Diäthylanilin und α-Brom-buttersäureäthylester durch mehrtägiges Aufbewahren und nachfolgendes Erhitzen (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1605). — Gelbliches Öl. Kp_{20}: 162°.

α(oder β)-Anilino-isobuttersäureamid $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 496)*. F: 137° (v. WALTHER, HÜBNER, *J. pr.* [2] **93**, 130). — Perchlorsäure gibt mit festem Amid eine orangerote Färbung, die beim Erwärmen in Tieforange und dann unter Lösung des Amids in Grünlichgelb übergeht. — Hydrochlorid. Zersetzt sich bei 220°. Löslich in Wasser.

α-Anilino-isobuttersäurenitril, [α-Cyan-isopropyl]-anilin $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ *(S. 496)*. *B.* Aus Aceton, Anilin und Kaliumcyanid in konz. Essigsäure (v. WALTHER, HÜBNER, *J. pr.* [2] **93**, 126). — Leicht löslich in kalter konz. Salzsäure (v. W., H.). Fällungen mit Metallsalzen: v. W., H. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 81°. Löslich in Wasser. — Perchlorat. Nadeln. — Sulfat. Nadeln oder Prismen. F: 100°. — Nitrat. F: 75°. Sehr leicht löslich in Wasser.

α-Äthylanilino-isobuttersäureäthylester $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch mehrtägiges Aufbewahren und nachfolgendes Erhitzen von Diäthylanilin mit α-Brom-isobuttersäureäthylester (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1606). — Kp_{20}: 163°.

α-Äthoxy-isobuttersäure-anilid $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(O \cdot C_2H_5)(CH_3)_2$ *(S. 496)*. *B.* Aus α-Äthoxy-isobuttersäureäthylester und Anilinmagnesiumbromid (BLAISE, PICARD, *Bl.* [4] **11**, 589). — Kp_{12}: 190°.

α-Formyloxy-isobuttersäure-anilid $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(O \cdot CHO)(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Formyloxy-isobuttersäurechlorid und Anilin (BLAISE, *C. r.* **154**, 1087; *Bl.* [4] **15**, 664). — Nadeln (aus Benzol). F: 100—101°. Schwer löslich in Äther.

α-Chloracetoxy-isobuttersäure-anilid $C_{12}H_{14}O_3NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_2Cl)(CH_3)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127,5° (BLAISE, *C. r.* **155**, 48; *Bl.* [4] **15**, 669). Schwer löslich in Äther.

α-Dichloracetoxy-isobuttersäure-anilid $C_{12}H_{13}O_3NCl_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(O \cdot CO \cdot CHCl_2)(CH_3)_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 99—100° (BLAISE, *C. r.* **155**, 1252; *Bl.* [4] **15**, 730).

α-Trichloracetoxy-isobuttersäure-anilid $C_{12}H_{12}O_3NCl_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(O \cdot CO \cdot CCl_3)(CH_3)_2$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 100° (BLAISE, *C. r.* **155**, 1253; *Bl.* [4] **15**, 735). Fast unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Benzol.

α-[α-Chlor-butyryloxy]-isobuttersäure-anilid $C_{14}H_{18}O_3NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(O \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_3)(CH_3)_2$. Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 65—66° (BLAISE, *C. r.* **155**, 48; *Bl.* [4] **15**, 670). Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Petroläther.

α-Äthoxalyloxy-isobuttersäure-anilid $C_{14}H_{17}O_5N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(O \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)(CH_3)_2$. Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 95° (BLAISE, *C. r.* **157**, 1442; *Bl.* [4] **19**, 13). Schwer löslich in Äther.

Succinyl-bis-[α-oxy-isobuttersäure-anilid] $C_{24}H_{28}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 144—145° (BLAISE, *C. r.* **158**, 505).

α-Äthoxy-n-valeriansäure-anilid $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Äthoxy-n-valeriansäurechlorid und Anilin (BLAISE, PICARD, *C. r.* **152**, 961; *Bl.* [4] **11**, 546). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 68°.

α-Anilino-α-methyl-buttersäurenitril $C_{11}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CN$. *B.* Aus Methyläthylketon, Anilin und Kaliumcyanid in konz. Essigsäure (v. WALTHER, HÜBNER, *J. pr.* [2] **93**, 125). — Krystalle (aus Petroläther). F: 43°. Löslich in Alkohol, Benzol, Äther und heißem Ligroin. Löslich in Salzsäure.

α-Äthylanilino-isovaleriansäureäthylester $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch mehrtägiges Aufbewahren und nachfolgendes Erhitzen von Diäthylanilin mit α-Brom-isovaleriansäureäthylester (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1606). — Kp_{20}: 169°.

α-Äthoxy-n-capronsäure-anilid $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Äthoxy-n-capronsäurechlorid und Anilin in Äther (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] **26**, 283). — Nadeln (aus Petroläther). F: 57°. Löslich in Alkohol, Äther und Essigester.

α-Anilino-α-äthyl-buttersäurenitril $C_{12}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CN$. *B.* Aus Diäthylketon, Anilin und Kaliumcyanid in konz. Essigsäure (v. WALTHER, HÜBNER, *J. pr.* [2] **93**, 126). — Gelbliche Krystalle (aus Petroläther). F: 45°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Löslich in Salzsäure.

Methyl-n-hexyl-glykolsäure-anilid $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)(OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Blättchen. F: 85° (MAEHLMANN, *C.* **1915** II, 1178).

Methyl-n-heptyl-glykolsäure-anilid $C_{16}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)(OH) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. Blättchen (aus Petroläther). F: 86° (MAEHLMANN, *C.* **1915** II, 1178).

Methyl-n-nonyl-glykolsäure-anilid $C_{18}H_{29}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)(OH) \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Methyl-n-nonyl-glykolsäure mit Anilin (MAEHLMANN, *C.* **1915** II, 1178). — Blättchen (aus Petroläther). F: 72°.

α-Anilino-myristinsäure $C_{20}H_{33}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$ *(S. 499)*. Warzen (aus Alkohol + Essigester). F: 142—143° (LE SUEUR, *Soc.* **97**, 2439). — Liefert beim Erhitzen auf ca. 190—280° n-Tridecyl-anilin.

α-Anilino-palmitinsäure $C_{22}H_{37}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_3$ *(S. 499)*. Warzen (aus Alkohol + Essigester). F: 143—144° (LE SUEUR, *Soc.* **97**, 2437). — Liefert beim Erhitzen auf 190—280° n-Pentadecyl-anilin.

α-Anilino-stearinsäure $C_{24}H_{41}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Bei der Spaltung von inakt. α-Anilino-stearinsäure mit Hilfe von l-Menthylamin; beim Krystallisieren des l-Menthylaminsalzes aus Alkohol + Essigester scheidet sich das l-Menthylaminsalz der rechtsdrehenden α-Anilino-stearinsäure zuerst aus (LE SUEUR, *Soc.* **103**, 2109). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129—130°. $[\alpha]_D^{19}$: +34,7° (in Pyridin; c = 3), +18,6° (in Alkohol; c = 0,6). Unlöslich in Petroläther, Chloroform und Benzol, schwer in Äther und Aceton, ziemlich leicht in heißem Alkohol. — l-Menthylaminsalz $C_{24}H_{41}O_2N + C_{10}H_{21}N$. Nadeln (aus Alkohol). F: 61—63°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

b) Linksdrehende Form. *B.* s. bei der rechtsdrehenden Form. — Nadeln (aus Alkohol). F: 128—129° (LE S.). $[\alpha]_D^{19}$: —30,2° (in Pyridin; c = 2,4). Löslichkeit wie bei der rechtsdrehenden Form.

c) Inaktive Form *(S. 499)*. Warzen (aus Essigester). F: 141—142° (LE SUEUR, *Soc.* **97**, 2435). Der von HELL, SADOMSKY (*B.* **24**, 2395) angegebene Schmelzpunkt 84° beruht vermutlich auf einem Irrtum (LE S., *Soc.* **97**, 2435). Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform in der Kälte (LE S., *Soc.* **97**, 2435). — Läßt sich mit Hilfe von l-Menthylamin in die optisch-aktiven Komponenten spalten (LE S., *Soc.* **103**, 2109). Liefert beim Erhitzen auf 190—280° n-Heptadecyl-anilin (LE S., *Soc.* **97**, 2435).

[2-Oxy-benzoesäure]-anilid, Salicylsäure-anilid, Salicylanilid $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 500)*. *B.* Beim Erwärmen von Salicoylsalicylsäureanilid mit verd. Kalilauge (ANSCHÜTZ, *B.* **52**, 1890). — F: 136°.

[Chloracetyl-salicylsäure]-anilid $C_{15}H_{12}O_3NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chloracetylsalicylsäurechlorid und Anilin in Essigester unter Kühlung (HAHN, LOOS, *B.* **51**, 1443). Aus dem entwässerten Kaliumsalz des Salicylsäureanilids und Chloracetylchlorid in Essigester (H., L.). — Krystalle (aus Chloroform). F: 121°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in warmem, schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in Aceton.

[Jodacetyl-salicylsäure]-anilid $C_{15}H_{12}O_3NI = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2I$. *B.* Aus der entsprechenden Chlor-Verbindung (s. o.) und Natriumjodid in Aceton (HAHN, LOOS, *B.* **51**, 1444). — Krystalle (aus Essigester). F: 128°.

Salicoylsalicylsäure-anilid $C_{20}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. SCHROETER, *B.* **52**, 2224, 2234; ANSCHÜTZ, RIEPENKRÖGER, *A.* **439**, 4. — *B.* Aus Salicoylsalicylsäurechlorid und Anilin in Äther unter Kühlung (SCH., *B.* **52**, 2226). Beim Verschmelzen von α-Disalicylid („Salosalicylid") (Syst. No. 2767) mit Anilin oder aus äquimolekularen Mengen α-Disalicylid und Anilin in Chloroform bei Zimmertemperatur (A., *B.* **52**, 1890; vgl. a. SCH., *B.* **52**, 2228). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 160,5° (SCH., *B.* **52**, 2228), 160° (A., R., *A.* **439**, 5 Anm. 1). — Geht beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren in Salicylsäure und das entsprechende Anilinsalz über (A., *B.* **52**, 1891). Liefert beim Erwärmen mit verd. Kalilauge Salicylsäureanilid und Salicylsäure (A., *B.* **52**, 1890). Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine braunrote Färbung (A., *B.* **52**, 1891).

[Diäthylaminoacetyl-salicylsäure]-anilid $C_{19}H_{22}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus [Jodacetyl-salicylsäure]-anilid und Diäthylamin in Essigester unter Kühlung (HAHN, LOOS, *B.* **51**, 1444). — Krystalle (aus Alkohol). F: 129—130°. — $C_{19}H_{22}O_3N_2 + HCl$. Krystalle (aus alkoh. Salzsäure) (H., L.). F: 131—133°. Löslich in Essigester und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

Diphenylselenid-carbonsäure-(2)-anilid $C_{19}H_{15}ONSe = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Se \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenylselenid-carbonsäure-(2)-chlorid und Anilin in Benzol (LESSER, WEISS, *B.* **47**, 2523). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145,5—146,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

N-Benzoyl-salicylanilid, N-[2-Oxy-benzoyl]-benzanilid $C_{20}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. einer wäßr. Lösung von Natriumsalicylat auf N-Phenyl-benzimidchlorid in Ligroin oder Äther bei Zimmertemperatur (MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* **48**, 389). — Prismen (aus Benzol). F: 189°.

[3-Oxy-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 502)*. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methoxy-benzoesäure mit Anilinhydrochlorid auf 180—200° (KLEMENC, *B.* **49**, 1373). — Blättchen (aus Wasser). F: 156°.

[4-Oxy-benzoesäure]-anilid $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 502)*. *B.* Beim Erhitzen von Anissäure mit Anilinhydrochlorid auf 180—200° (KLEMENC, *B.* **49**, 1373). — Schwach rötliche Blättchen (aus Wasser). F: 201—202°.

[4-(Carbäthoxy-oxy)-benzoesäure]-anilid $C_{16}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-(Carbäthoxy-oxy)-benzoylchlorid und Anilin in Äther (SONN, MÜLLER, *B.* **52**, 1931). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182° (unkorr.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Essigester, fast unlöslich in Äther und Wasser. — Gibt mit Phosphorpentachlorid in Toluol 4-(Carbäthoxy-oxy)-benzoesäure-phenylimid-chlorid.

N-Phenyl-anissäureamidin $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3){:}NH$. *B.* Das Oxalat entsteht beim Kochen von N-[α-Oxy-α-acetyl-äthyl]-N'-phenyl-anissäureamidin (s. u.) mit wäßr. Oxalsäure (DIELS, RILEY, *B.* **48**, 903). — Oxalat $C_{14}H_{14}ON_2 + H_2C_2O_4 + 2H_2O$. Krystalle (aus Methanol). F: 157°. Wird durch $NaHCO_3$-Lösung in Oxalsäure, Anilin und Anissäureamid zerlegt.

N-[α-Oxy-α-acetyl-äthyl]-N'-phenyl-anissäureamidin $C_{18}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3){:}N \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3){:}N \cdot C(CH_3) \cdot C(OH) \cdot CH_3$ (wobei die beiden C-Atome durch —O— verbrückt sind). *B.* Beim Erwärmen der Verbindung

```
                  O—C——CH3
CH3·O·C6H4·C<     |  >O
                  N—C——CH3
```

(Syst. No. 4426) mit Anilin auf 100° (DIELS, RILEY, *B.* **48**, 902). — Krystalle (aus Methanol). F: 164°. — Wird durch Säuren unter Bildung von Diacetyl, Anilin, Anissäure und Ammoniak gespalten. Gibt beim Kochen mit einer wäßr. Lösung von Oxalsäure das Oxalat der vorstehenden Verbindung.

4-[Carbäthoxy-oxy]-benzoesäure-phenylimid-chlorid $C_{16}H_{14}O_3NCl = C_6H_5 \cdot N{:}CCl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [4-(Carbäthoxy-oxy)-benzoesäure]-anilid und Phosphorpentachlorid in Toluol auf dem Wasserbad (SONN, MÜLLER, *B.* **52**, 1931). — Nadeln (aus Ligroin). F: 84°. Leicht löslich in Äther. — Liefert an feuchter Luft [4-(Carbäthoxy-oxy)-benzoesäure]-anilid zurück.

dl-Mandelsäure-anilid $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ *(S. 503)*. F: 151° bis 152° (korr.) (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* **47**, 779).

Carbomethoxy-dl-mandelsäure-anilid $C_{16}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Carbomethoxy-dl-mandelsäurechlorid und Anilin in Äther (E. FISCHER, H. O. L. FISCHER, *B.* **46**, 2662). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142° (Zers.; korr.). Leicht löslich in Aceton, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert mit wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge Mandelsäureanilid und das Carbanilsäurederivat der Mandelsäure (S. 230) (F., F., *B.* **47**, 779).

[5 - Chlor - 2 - oxy - 4 - methyl - benzoesäure] - anilid $C_{14}H_{12}O_2NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoylchlorid und Anilin in Äther (v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] **91**, 410). — Blättchen (aus Alkohol). F: 222°. Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, schwer löslich in Chloroform und Ligroin, leicht in heißem Alkohol. Unlöslich in Sodalösung.

β - [4-Methoxy-phenyl]-propionsäure-anilid $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus β-[4-Methoxy-phenyl]-propionsäurechlorid und Anilin in Äther (BORSCHE, GERHARDT, *B.* **47**, 2915). — Blättchen und Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 129° bis 130°.

β - Oxy - β - phenyl - propionsäure - anilid $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Oxy-β-phenyl-propionsäureazid und Anilin in Äther (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 327). — Krystalle. F: 160°.

[Carbomethoxy-p-cumarsäure]-anilid $C_{17}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Carbomethoxy-p-cumarsäurechlorid und Anilin in Äther (SONN, *B.* **46**, 4053). — Blättchen (aus Alkohol). F: 165—166° (unkorr.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, leicht in heißem Essigester und Chloroform, sehr wenig in Äther, unlöslich in Benzol und Petroläther. — Gibt mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge eine bei 202° schmelzende Verbindung (p-Cumarsäureanilid?).

[3-Oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ *(S. 505)*. *B.* Zur Bildung aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und Anilin nach SCHÖPFF (*B.* **25**, 2744) vgl. Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 293897; *C.* **1916** II, 617; *Frdl.* **12**, 912; Höchster Farbw., D. R. P. 294799; *C.* **1916** II, 1095; *Frdl.* **13**, 293. Durch Erhitzen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Acetanilid auf 240—250° (H. F., D. R. P. 289027; *C.* **1916** I, 124; *Frdl.* **12**, 184). Man erhitzt 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2) bezw. 3-Benzoyloxy-naphthoesäure-(2) auf 200—230° und kocht das entstandene anhydridartige Produkt mit Anilin (H. F., D. R. P. 295183; *C.* **1916** II, 1094; *Frdl.* **12**, 914). — Blättchen (aus Chlorbenzol). F: 243—244° (CH. F. GR.-E., D. R. P. 293897; H. F., D. R. P. 294799). Löslich in der Hitze in Eisessig und Nitrobenzol, schwer löslich in Alkohol, Essigester und Xylol (Ch. F. Gr.-E., D. R. P. 293897). Kondensation mit Formaldehyd in alkal. Lösung: Ch. F. Gr.-E., D. R. P. 279314; *C.* **1914** II, 1135, *Frdl.* **12**, 180. Löst sich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe (Ch. F. Gr.-E., D. R. P. 293897). — Dient unter der Bezeichnung Naphthol AS zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser (*Schultz, Tab.* 7. Aufl. Bd. II [Leipzig 1932], S. 398; vgl. a. Ch. F. Gr.-E., D. R. P. 251233, 256999, 260908, 261594, 262694, 285664, 287242, 291076, 293375; *C.* **1912** II, 1320; **1913** I, 1077; II, 196, 630; **1915** II, 291, 769; **1916** I, 776; II, 437; *Frdl.* **11**, 462, 466, 467, 468, 469; **12**, 365, 368, 370, **13**, 551).

[3-Oxy-naphthoesäure-(2)]-äthylanilid $C_{19}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. Tafeln (aus Essigester). F: 153—154° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 293897; *C.* **1916** II, 617; *Frdl.* **12**, 912). In der Hitze löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löst sich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe.

α-Oxy-diphenylessigsäure-anilid, Benzilsäure-anilid $C_{20}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ *(S. 506)*. *B.* Durch Kochen von Diphenylchloressigsäureanilid mit Sodalösung (KLINGER, *A.* **389**, 259). Beim Erhitzen von α-Methoxy- oder α-Äthoxy-diphenylessigsäure-anilid mit konz. Salzsäure (K., *A.* **389**, 258, 259). Aus α-Anilino-diphenylessigsäureanilid durch Einw. von siedender konzentrierter Salzsäure (K., *A.* **389**, 259; NICKELL, *A.* **390**, 366). — Monokline Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 175° (K., *A.* **389**, 259).

α-Methoxy-diphenylessigsäure-anilid $C_{21}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenylchloressigsäureanilid beim Kochen mit Methanol (KLINGER, *A.* **389**, 257). — Rhombische Tafeln (aus Methanol). F: 149—150°. — Liefert mit siedender konzentrierter Salzsäure Benzilsäureanilid. Spaltet beim Erhitzen mit wäßr. Jodwasserstoffsäure auf 150° bis 160° Methyljodid ab.

α-Äthoxy-diphenylessigsäure-anilid $C_{22}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diphenylchloressigsäureanilid oder Diphenylbromessigsäureanilid beim Kochen mit Alkohol (KLINGER, *A.* **389**, 258; K., NICKELL, *A.* **390**, 367). Aus Diphenylchloressigsäureanilid bei der Einw. von Silbernitrat in Alkohol (K.). — Nadeln. F: 130—131°. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure Benzilsäureanilid, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Einschlußrohr auf 150—160° erhält man neben Äthylchlorid und anderen Stoffen eine stickstoffhaltige Verbindung vom Schmelzpunkt 221° (Nadeln aus Alkohol) (K., *A.* **389**, 258).

9-Methoxy-fluoren-carbonsäure-(9)-anilid, α-Methoxy-diphenylenessigsäure-anilid $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(O \cdot CH_3)<\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}$. *B.* Aus Diphenylen-bromessigsäureanilid durch Einw. von methylalkoholischer Silbernitrat-Lösung (KLINGER, *A.* **390**, 374). — Hellviolette Nadeln. F: 195—196°.

9-Äthoxy-fluoren-carbonsäure-(9)-anilid, α-Äthoxy-diphenylenessigsäure-anilid $C_{22}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(O \cdot C_2H_5)<\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}$. *B.* Aus Diphenylen-chloressigsäureanilid durch längeres Kochen mit Alkohol oder durch kurzes Erhitzen mit alkoh. Silbernitrat-Lösung (KLINGER, *A.* **389**, 247). Aus Diphenylen-bromessigsäureanilid durch Kochen mit alkoh. Silbernitrat-Lösung (K., *A.* **390**, 375). — Blaßviolette Nadeln. F: 129—130° (K., *A.* **390**, 376). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform.

Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure-anilid, [2-Methoxy-β-phenyl-zimtsäure]-anilid $C_{22}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH{:}C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 138° (STOERMER, *B.* **44**, 665).

Triphenylcarbinol-carbonsäure-(4)-anilid $C_{26}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Aus Triphenylchlormethan-carbonsäure-(4)-chlorid und Anilin in Äther (STAUDINGER, CLAR, *B.* **44**, 1627). — Krystalle (aus Eisessig). F: 182°.

Kupplungsprodukte aus Anilin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-carbonsäuren mit 4 oder mehr Sauerstoffatomen.

[2.5-Dimethoxy-benzoesäure]-anilid $C_{15}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-benzoylchlorid und Anilin in Äther (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **91**, 182). — Nadeln (aus Ligroin). F: 98—99°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und heißem Äther, schwer in Petroläther.

[3.5-Dimethoxy-benzoesäure]-anilid $C_{15}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.5-Dimethoxy-benzoylchlorid und Anilin in Äther (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **87**, 406). — Nadeln (aus Benzol). F: 124—125°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther.

β-[2.3-Dimethoxy-phenyl]-propionsäureanilid, [2.3-Dimethoxy-hydrozimtsäure]-anilid $C_{17}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.3-Dimethoxy-hydrozimtsäurechlorid und Anilin in Äther (v. KRANNICHFELDT, *B.* **46**, 4023). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 106—107°.

2-Oxy-2′-methoxy-diphenylessigsäure-anilid $C_{21}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Lacton der 2-Oxy-2′-methoxy-diphenylessigsäure (Syst. No. 2514) durch Kochen mit Anilin (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* **44**, 2616). — Krystallinische Krusten (aus Toluol). F: ca. 167°.

6-Oxy-2′-methoxy-3-methyl-diphenylessigsäure-anilid $C_{22}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus dem Lacton der 6-Oxy-2′-methoxy-3-methyl-diphenylessigsäure (Syst. No. 2514) durch Kochen mit Anilin (BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN, *B.* **44**, 2613). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 192—194° (nach starkem Sintern). Löslich in siedendem Benzol, leicht löslich in Alkohol.

Anilinomalonsäure-dimethylester $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ *(S. 507)*. *B.* Liefert beim Erwärmen mit Quecksilberoxyd in Ligroin Dianilinomalonsäure-dimethylester und Dioxymalonsäure-dimethylester (CURTISS, SPENCER, *Am. Soc.* **33**, 991).

Anilinomalonsäure-diäthylester $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 507)*. Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen mit Benzylchlorid in Alkohol α-Anilino-benzylmalonsäure-diäthylester (Syst. No. 1908) (JOHNSON, SHEPARD, *Am. Soc.* **36**, 1738). Mit 4-Nitrobenzylchlorid entstehen 4-Nitro-α-anilino-benzylmalonsäure-diäthylester und 2-[4-Nitrobenzyl]-indoxyl (JOHNSON, SHEPARD, *Am. Soc.* **35**, 1006).

Anilinomalonsäure-monoureid $C_{10}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Anilinomalonsäurediäthylester mit Harnstoff und Natriumäthylat in Alkohol (JOHNSON, SHEPARD, *Am. Soc.* **35**, 1005). — Prismen. Schmilzt nicht bis 300°. Färbt sich beim Erhitzen purpurrot, dann braunrot. Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Gibt mit siedendem Eisessig 5-Anilino-barbitursäure.

In saurer Lösung linksdrehendes N-Phenyl-asparagin $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Monoamid der linksdrehenden Brombernsteinsäure $H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ und Anilin in wäßr. Lösung in der Kälte (LUTZ, Ж. **48**, 1882; *C.* **1923** I, 1576). — Krystalle (aus Wasser). F: 147—148°. Drehung frischer Präparate bei 18—20°: $[\alpha]_D$: —65,3° (1,25 Millimol Substanz + 2,5 Millimol HCl in 2,5 ccm wäßr. Lösung). Drehungsvermögen bei anderen Salzsäure-Konzentrationen: L. Das Drehungsvermögen salzsaurer Lösungen nimmt mit der Zeit ab (L.).

Linksdrehendes Methoxybernsteinsäure-dianilid, l-Methoxysuccinanilid $C_{17}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus linksdrehendem Methoxybernsteinsäuredimethylester und Anilin bei 130—140° (PURDIE, NEAVE, *Soc.* **97**, 1519). — Nadeln (aus Benzol). F: 158—159°. $[M]_D^{20}$: —232° (in Methanol; c = 2,1), —159° (in Eisessig; c = 2,1), —198° (in Pyridin; c = 2,4).

[β-Methylanilino-äthyl]-malonsäure-diäthylester $C_{16}H_{23}O_4N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von Methyl-[β-chlor-äthyl]-anilin mit Malonsäurediäthylester und Natriumäthylat in Alkohol (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **52**, 1721). — Dickes Öl. Siedet im Hochvakuum bei ca. 190°.

β-Anilino-α-cyan-isovaleriansäure-anilid $C_{18}H_{19}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus γ-Isopropyliden-α.γ-dicyan-acetessigsäure-äthylester und Anilin in Alkohol (SCHEIBER, MEISEL, *B.* **48**, 263). — Krystalle (aus Alkohol). F: 209—210°.

Dianilid der Cyclohexan-essigsäure-(1)-glykolsäure-(1) $C_{22}H_{26}O_3N_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > CH_2$. *B.* Aus dem Lacton der Cyclohexan-essigsäure-(1)-glykolsäure-(1) (Syst. No. 2619) und Anilin bei 200° (BEESLEY, INGOLD, THORPE, *Soc.* **107**, 1096). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97°.

Dianilid des [Cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3)]-cyclohexan-spirans-(1.1') $C_{22}H_{24}O_3N_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot HC \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot (HO)C \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > CH_2$. *B.* Aus [Cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3)]-cyclohexan-spiran-(1.1') (Ergw. Bd. X, S. 231) und Anilin bei 200° (BEESLEY, INGOLD, THORPE, *Soc.* **107**, 1104). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202°.

[2.3.4-Trimethoxy-benzoesäure]-anilid $C_{16}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 2.3.4-Trimethoxy-benzoylchlorid und Anilin in Äther (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **89**, 303). — Nadeln (aus Ligroin). F: 103—104°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin, schwer in Petroläther.

[2.4.5-Trimethoxy-benzoesäure]-anilid, Asaronsäure-anilid $C_{16}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Oxyhydrochinontrimethyläther und Phenylisocyanat in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (BARGELLINI, MARTEGIANI, *G.* **42** II, 354). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 144—146°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Äther und Essigester, unlöslich in Wasser.

[2.4.5-Trimethoxy-thiobenzoesäure]-anilid $C_{16}H_{17}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Oxyhydrochinontrimethyläther und Phenylsenföl in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (BARGELLINI, MARTEGIANI, *G.* **42** II, 355). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 159—160°. Löslich in der Wärme in Alkohol, Benzol und Aceton, unlöslich in Wasser. Unverändert löslich in warmen Alkalilaugen. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Jodlösung [2.4.5-Trimethoxy-benzoesäure]-anilid. Bei der Oxydation mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung entsteht 2-[2.4.5-Trimethoxy-phenyl]-benzthiazol (Syst. No. 4268).

[3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure]-anilid, Trimethyläthergallussäure-anilid $C_{16}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Trimethyläthergallussäurechlorid und Anilin in Äther unter Kühlung (SONN, MÜLLER, *B.* **52**, 1933). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141°. Leicht löslich in heißem Aceton, Chloroform und Eisessig, fast unlöslich in Wasser und Äther.

[3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure]-phenylimid-chlorid, N-Phenyl-trimethyläthergallussäureimidchlorid $C_{16}H_{16}O_3NCl = C_6H_5 \cdot N{:}CCl \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Trimethyläthergallussäureanilid und Phosphorpentachlorid bei 80° (SONN, MÜLLER, *B.* **52**, 1933). — Nadeln (aus Ligroin). F: 106°. Kp_{13}: 222—223°. Ziemlich leicht löslich in der Wärme in Äther. Liefert an feuchter Luft das Ausgangsmaterial zurück.

d-Weinsäure-monoanilid, N-Phenyl-d-tartramidsäure, d-Tartranilsäure $C_{10}H_{11}O_5N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 512)*. *B.* Aus d-Tartranil (Syst. No. 3241) durch Kochen mit Wasser oder Erwärmen mit verd. Natronlauge (CASALE, *G.*

47 I, 277). — Nadeln (aus Eisessig). F: 194° (korr.). Die gesättigte Lösung in Wasser enthält bei 17,4° 2,85%, die gesättigte Lösung in Methanol bei 14° 15,66%. $[\alpha]_D^{15}$: —114,7° (in Methanol; p = 2,8), +106,8° (in Wasser; p = 0,8). — Sublimiert bei 150—160° unter Bildung einer bei 262° (korr.) schmelzenden Form des Tartranils. — $NH_4C_{10}H_{10}O_5N$. Nadeln. Spaltet beim Erhitzen Ammoniak ab. $[\alpha]_D^{15}$: +102,2° (in Wasser; p = 1,5). — $NaC_{10}H_{10}O_5N$. Nadeln. F: 226° (korr.). Sehr wenig löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{15}$: +101,3° (in Wasser; p = 1,3). — $AgC_{10}H_{10}O_5N$. Niederschlag. Schwer löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_{10}H_{10}O_5N)_2$. Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Rechtsdrehendes α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure-monoanilid $C_{12}H_{15}O_5N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus rechtsdrehendem α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäureanhydrid und Anilin in siedendem Benzol (YOUNG, *Soc.* **105**, 1232). — Prismen (aus Aceton). F: 117—119°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Aceton, Benzol und Wasser, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +129,6° (in Aceton; c = 1,3), +128,0° (in Alkohol; c = 1,16). — Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid rechtsdrehendes α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäureanil.

Rechtsdrehendes α.α'-Diäthoxy-bernsteinsäure-monoanilid $C_{14}H_{19}O_5N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus rechtsdrehendem α.α'-Diäthoxy-bernsteinsäureanhydrid und Anilin in Benzol (YOUNG, *Soc.* **105**, 1236). — Prismen (aus Benzol). F: 143° bis 145°. $[\alpha]_D^{20}$: +145,5° (in Aceton; c = 1,3), +137° (in Alkohol; c = 1,3).

d-Tartranilsäuremethylester $C_{11}H_{13}O_5N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von d-Tartranil mit methylalkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure (CASALE, *G.* **47** I, 281). — Nadeln (aus Eisessig). F: 175° (korr.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Kohlenwasserstoffen. $[\alpha]_D^{15}$: +106° (in Methanol; c = 1,8).

d-Tartranilsäureäthylester $C_{12}H_{15}O_5N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 512)*. *B.* Analog dem Methylester (CASALE, *G.* **47** I, 281). — Nadeln. F: 163° (korr.). $[\alpha]_D^{15}$: +102,4° (in Methanol; c = 1,7).

d-Tartranilsäurepropylester $C_{13}H_{17}O_5N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (CASALE, *G.* **47** I, 282). — Tafeln (aus Alkohol). F: 161° (korr.). $[\alpha]_D^{15}$: +99,1° (in Methanol; c = 0,58).

d-Tartranilsäureisobutylester $C_{14}H_{19}O_5N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Methylester (CASALE, *G.* **47** I, 282). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158° (korr.). $[\alpha]_D^{15}$: +92,6° (in Methanol; c = 0,9).

d-Tartranilsäureisoamylester $C_{15}H_{21}O_5N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog dem Methylester (CASALE, *G.* **47** I, 282). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139° (korr.). $[\alpha]_D^{15}$: +89,2° (in Methanol; c = 0,74).

d-Weinsäure-amid-anilid, d-Tartranilsäureamid $C_{10}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus d-Tartranil und warmem, konzentriertem wäßrigem Ammoniak oder besser durch Einleiten von Ammoniak in die methylalkoholische Lösung von d-Tartranil (CASALE, *G.* **47** I, 283). — Blättchen. F: 226° (korr.). 100 g der gesättigten Lösung in Methanol enthalten bei 21,5° 1,03 g, 100 g der gesättigten Lösung in Wasser bei 21,5° 0,473 g. $[\alpha]_D^{15}$: +139° (in Wasser; p = 0,40), +153° (in Methanol; p = 1,1).

d-Weinsäure-dianilid, d-Tartranilid $C_{16}H_{16}O_4N_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH)-]_2$ *(S. 512)*. *B.* Aus d-Weinsäurediazid und Anilin in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 221). Aus d-Tartranil und Anilin bei 120—130° (CASALE, *G.* **47** I, 284). — Nadeln (aus Alkohol). Blättchen (aus Eisessig). F: 260° (CU.), 275° (korr.) (CA.). 100 g der gesättigten Lösung in Methanol enthalten bei 20° 0,215 g (CA.). $[\alpha]_D^{15}$: +206° (in Methanol; c = 0,16) (CA.).

Rechtsdrehendes α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure-dianilid $C_{18}H_{20}O_4N_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot CH_3)-]_2$. *B.* Aus rechtsdrehendem α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäureanhydrid und Anilin bei 120—130° (YOUNG, *Soc.* **105**, 1235). — Nadeln (aus Benzol). F: 137—139°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, schwer in Petroleum. $[\alpha]_D^{20}$: +255,4° (in Aceton; c = 1,2), +227,0° (in Alkohol; c = 1,15).

Rechtsdrehendes α.α'-Diäthoxy-bernsteinsäure-dianilid $C_{20}H_{24}O_4N_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_2H_5)-]_2$. *B.* Aus rechtsdrehender α.α'-Diäthoxy-bernsteinsäure und Anilin bei 140—150° (YOUNG, *Soc.* **105**, 1238). — Nadeln (aus Benzol). F: 186—187°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +263,1° (in Aceton; c = 1,2).

α.α'-Dioxy-β.β-pentamethylen-glutarsäure-dianilid, Cyclohexan-diglykolsäure-(1.1)-dianilid $C_{22}H_{26}O_4N_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH)]_2C{<}{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}CH_2$. *B.* Beim Erhitzen der beiden stereoisomeren 4-Oxy-5-oxo-3.3-pentamethylen-tetrahydrofuran-carbonsäuren-(2) (Syst. No. 2624) mit Anilin auf 200° erhält man zwei aus Alkohol in Nadeln krystallisierende Cyclohexan-diglykolsäure-(1.1)-dianilide vom Schmelzpunkt 169°, deren Mischung Schmelzpunktsdepression zeigt (BEESLEY, INGOLD, THORPE, *Soc.* **107**, 1102).

[6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure]-anilid-(1), [4-Methyläther-6-nitro-norhemipinsäure]-anilid-(1) $C_{15}H_{12}O_7N_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H(OH)(O \cdot CH_3)(NO_2) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **32**, 378. — *B.* Beim Kochen von [6-Nitro-4-methoxy-3-acetoxy-phthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2553) mit Anilin in Äther oder Benzol und Behandeln des entstandenen Gemisches der Anilinsalze des [6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure]-anilids und dessen Acetylderivats mit Kalilauge (W., K., *M.* **32**, 389). — Krystallpulver (aus Aceton + Tetrachlorkohlenstoff). Schmilzt meist bei 192° und geht dabei in das Anil (F: 213—214°) über. Ziemlich leicht löslich in Aceton, schwer in Essigester und heißem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid und 2 Tropfen Schwefelsäure [6-Nitro-4-methoxy-3-acetoxy-phthalsäure]-anil (Syst. No. 3241) und 6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure. Beim Kochen mit Xylol erhält man das Anil. — Gibt mit Eisenchlorid eine rubinrote Färbung. — $NH_4C_{15}H_{11}O_7N_2$. Gelb. F: 229—230° (Zers.). Löslich in heißem Wasser und überschüssigem Ammoniak. — $AgC_{15}H_{11}O_7N_2$ (?). Gelbes Pulver. — $Ag_2C_{15}H_{10}O_7N_2$. Orangerot.

[6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure]-anilid-(2), [4-Methyläther-6-nitro-norhemipinsäure]-anilid-(2) $C_{15}H_{12}O_7N_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H(OH)(O \cdot CH_3)(NO_2) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **32**, 378. — *B.* Durch Kochen von 6-Nitro-3.4-dimethoxy-phthalsäure mit Anilin (W., K., *M.* **32**, 380). Aus [6-Nitro-4-methoxy-3-acetoxy-phthalsäure]-anil (Syst. No. 3241) durch Verseifung mit 2 Mol wäßr. Kalilauge zuerst bei Zimmertemperatur, dann bei 60° (W., K., *M.* **32**, 399). — Blaßgelbe Prismen (aus Aceton + Tetrachlormethan). F: 183—184° (Zers.) (W., K.). Färbt sich bei langsamem Erwärmen oberhalb 180° dunkler und schmilzt dann bei 214° (Schmelzpunkt des [6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure]-anils) zu einer roten Flüssigkeit. Löslich in Alkohol und Aceton, sehr wenig löslich in Tetrachlormethan, Benzol, Äther und Wasser. Löslich in Alkalien und Ammoniak mit blutroter Farbe. — Beim Kochen mit Wasser entsteht 6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure, mit Xylol das Anil dieser Säure. Liefert mit Acetanhydrid und etwas Schwefelsäure [6-Nitro-4-methoxy-3-acetoxy-phthalsäure]-anil und 6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure. — $Ag_2C_{15}H_{10}O_7N_2$. Gibt mit Methyljodid [6-Nitro-hemipinsäure]-methylester-(1)-anilid-(2).

[6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure]-methylester-(2)-anilid-(1), [4-Methyläther-6-nitro-norhemipinsäure]-methylester-(2)-anilid-(1) $C_{16}H_{14}O_7N_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H(OH)(O \cdot CH_3)(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des [4-Methyläther-6-nitro-norhemipinsäure]-anilids-(1) und Methyljodid (WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **32**, 394). — Krystalle (aus Methanol). F: 192—193° (Zers.). Sehr wenig löslich in Benzol. Langsam löslich in Ammoniak, rascher in Kalilauge. — Liefert beim Erhitzen auf 198° 6-Nitro-[3-oxy-4-methoxy-phthalsäure]-anil (Syst. No. 3241). Beim Kochen mit verd. Eisenchlorid-Lösung tritt Braunfärbung auf.

[6-Nitro-3.4-dimethoxy-phthalsäure]-methylester-(2)-anilid-(1), [6-Nitro-hemipinsäure]-methylester-(2)-anilid-(1) $C_{17}H_{16}O_7N_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H(O \cdot CH_3)_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Disilbersalz des [4-Methyläther-6-nitro-norhemipinsäure]-anilids-(1) und Methyljodid (WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **32**, 395). — Krystalle (aus Benzol). F: 170° (Zers.).

[6-Nitro-3.4-dimethoxy-phthalsäure]-methylester-(1)-anilid-(2), [6-Nitro-hemipinsäure]-methylester-(1)-anilid-(2) $C_{17}H_{16}O_7N_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H(O \cdot CH_3)_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Disilbersalz des [4-Methyläther-6-nitro-norhemipinsäure]-anilids-(2) und Methyljodid (WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **32**, 384). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 148—149°. — Gibt beim Kochen mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine rote Färbung.

Citronensäure-trianilid $C_{24}H_{23}O_4N_3$ = $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 514)*. *B.* Aus Citronensäuretriazid und Anilin in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 249). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 192°.

3.4.5-Trimethoxy-phthalsäure-monoanilid-(2) (?) $C_{17}H_{17}O_6N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H(O \cdot CH_3)_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.4.5-Trimethoxy-phthalsäureanhydrid und Anilin in Benzol beim Erwärmen (BARGELLINI, MOLINA, *G.* **42** II, 414; *R. A. L.* [5] **21** II, 150). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 187—188°. Leicht löslich in Alkohol und warmem Essigester, unlöslich in Wasser, Benzol und Petroläther.

3.4.6-Trimethoxy-phthalsäure-monoanilid-(1 oder 2) $C_{17}H_{17}O_6N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H(O \cdot CH_3)_3 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von [3.4.6-Trimethoxy-phthalsäure]-anhydrid mit Anilin in Benzol-Lösung (BARGELLINI, *G.* **44** I, 192). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 158° bis 159°.

Schleimsäure-dianilid $C_{18}H_{20}O_6N_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 515)*. *B.* Beim Erhitzen von Schleimsäurediazid mit Anilin (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 232).

Kupplungsprodukte aus Anilin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-carbonsäuren.

Oximinoessigsäure-anilid, Isonitrosoacetanilid $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Anilin mit Chloralhydrat und Hydroxylaminsulfat in schwefelsaurer Lösung (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 237; GEIGY A.-G., D.R.P. 313725; *C.* **1919** IV, 665; *Frdl.* **13**, 448). — Gelbliche Blättchen. F: 175° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol, ziemlich leicht in Äther und Alkohol. Leicht löslich in verd. Alkalien; wird aus der alkal. Lösung durch Säuren unverändert ausgeschieden. — Geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 60—75° und Verdünnen der Reaktionslösung mit Wasser in Isatin über (S.; GEIGY A.-G., D.R.P. 320647; *C.* **1920** IV, 223; *Frdl.* **13**, 450).

Oximinoessigsäure-anilidoxim, α-Anilino-α.β-dioximino-äthan $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Beim Schütteln von säurestabilem Chlor-oximino-acetaldoxim (Ergw. Bd. III/IV, S. 216) mit Anilin und Wasser (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **81**, 225; ST., JÜRGENS, *J. pr.* [2] **83**, 456). — Krystalle (aus Benzol). F: 136—137° (ST.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Aceton, leicht in heißem Wasser, Chloroform und Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin (ST.). — Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure eine gelbe, Wolle intensiv anfärbende Substanz (ST.). — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine blaue Färbung; in alkoh. Lösung wird die anfänglich blaue Färbung nach einiger Zeit oliv (ST.).

Oximinoessigsäure - methylanilid $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Methylanilin mit Chloralhydrat und Hydroxylaminsulfat in schwefelsaurer Lösung (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 239). — F: 145°. — Geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 55—70° und Verdünnen der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser in 1-Methylisatin über (S.; GEIGY A.-G., D.R.P. 320647; *C.* **1920** IV, 223; *Frdl.* **13**, 450).

Oximinoessigsäure - äthylanilid $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Äthylanilin mit Chloralhydrat und Hydroxylaminsulfat in schwefelsaurer Lösung (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 239). — F: 160°. — Geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 55—70° und Verdünnen der Reaktionslösung mit Wasser in 1-Äthylisatin über (S.; GEIGY A.-G., D.R.P. 320647; *C.* **1920** IV, 223; *Frdl.* **13**, 450).

α - Nitro - β - phenylimino - propionsäurenitril, Nitrocyanacetaldehyd - anil bezw. **α - Nitro - β - anilino - acrylsäurenitril** $C_9H_7O_2N_3 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(NO_2)\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot N:CH\cdot C(:NO_2H)\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(NO_2)\cdot CN$ *(S. 517).* Gibt ein Nitrosamin (HALE, HONAN, *Am. Soc.* **41**, 774).

β - Phenylimino - buttersäureäthylester, Acetessigsäure - äthylester - anil bezw. **β-Anilino-crotonsäureäthylester** $C_{12}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 518).* — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{12}H_{15}O_2N + C_6H_3O_6N_3$. Hellrote Prismen. F: 126° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 790).

β-Phenylimino-buttersäurenitril, Anil des Acetessigsäurenitrils, Cyanacetonanil bezw. **β-Anilino-crotonsäurenitril** $C_{10}H_{10}N_2 = C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CN$ *(S. 518).* Gibt in Eisessig-Lösung beim Einleiten von Stickoxyden β-Phenylimino-α-oximino-buttersäurenitril (S. 277) und eine Verbindung $C_{20}H_{17}N_5$ (s. u.) (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 192). Bei Einw. von Ameisensäureäthylester und Kaliumäthylat in Äther erhält man eine Verbindung $C_{11}H_{10}ON_2$ (s. u.)[1]) (v. M., *J. pr.* [2] **90**, 13).

Verbindung $C_{11}H_{10}ON_2$[1]). *B.* Beim Umsetzen von β-Phenylimino-buttersäurenitril mit Ameisensäureäthylester und Kaliumäthylat in Äther (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 13). — Krystalle (aus Alkohol). F: 102°.

Verbindung $C_{20}H_{17}N_5$ [vielleicht $C_6H_5\cdot N:C(CH_3)\cdot C(CN):N\cdot CH(CN)\cdot C(CH_3):N\cdot C_6H_5$]. *B.* Neben β-Phenylimino-α-oximino-buttersäurenitril (S. 277) beim Einl[illegible] von Stickoxyden in eine Eisessig-Lösung von β-Phenylimino-buttersäurenitril (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 193). — Ziegelrotes Pulver (aus Alkohol). F: 270°. Unlöslich in Natronlauge.

Acetessigsäure-anilid $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 518). Keto-Enol-Gleichgewicht.* Die krystallisierte Verbindung besteht aus der Ketonform; beim Eingießen ihrer alkal. Lösung in kalte. verdünnte Schwefelsäure fällt die ölige Enolform aus, die mit Eisenchlorid eine starke Färbung gibt und sich ziemlich schnell in die Ketonform umlagert; die Umlagerung der Ketonform in die Enolform wird, besonders stark in wasserfreiem Medium, durch Eisenchlorid beschleunigt (K. H. MEYER, *B.* **45**, 2853). Keto-Enol-Gleichgewicht in verschiedenen Lösungsmitteln bei 18°: M., *B.* **47**, 830. — Liefert beim Erwärmen mit 1 Mol Brom in Chloroform nicht α-Brom-acetessigsäure-anilid, sondern γ-Brom-acetessigsäure-anilid (CHICK, WILSMORE, *Soc.* **97**, 1981). Acetessigsäure-anilid gibt beim Kochen mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in Alkohol einen gelben, in Öl und Wasser unlöslichen

---

[1]) Vgl. dazu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] BENARY, SCHMIDT, *B.* **54**, 2157; B., HOSENFELD, *B.* **55**, 3417.

Farbstoff, der bei ca. 208° schmilzt (Höchster Farbw., D.R.P. 269665; *C.* **1914** I, 719; *Frdl.* **11**, 452). — Verwendung zur Darstellung gelber Azofarbstoffe: Höchster Farbw., D. R. P. 243123, 257488, 263005; *C.* **1912** I, 622; **1913** I, 1247; **1913** II, 726; *Frdl.* **10**, 805; **11**, 452, 473.

α-Brom-acetessigsäure-anilid $C_{10}H_{10}O_2NBr = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 519)* wurde von Chick, Wilsmore (*Soc.* **97**, 1981) als γ-Brom-acetessigsäure-anilid erkannt.

γ-Brom-acetessigsäure-anilid $C_{10}H_{10}O_2NBr = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2Br$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw.* *(S. 519)* als α-Brom-acetessigsäure-anilid beschriebenen Verbindung zu (Chick, Wilsmore, *Soc.* **97**, 1981). — *B.* Aus γ-Brom-acetessigsäurebromid und 1 Mol Anilin in Tetrachlorkohlenstoff (Ch., W., *Soc.* **97**, 1989). — F: 138° (korr.) (Zers.). — Wird durch konz. Schwefelsäure in 2-Oxy-4-brommethyl-chinolin übergeführt.

O-Benzolsulfonsäure-Derivat des Lävulinsäureanilids, α-Benzolsulfonyloxy-δ-oxo-α-phenylimino-pentan $C_{17}H_{17}O_4NS = C_6H_5 \cdot N{:}C(O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Acetonyl-acetophenonoxim beim Behandeln mit Benzolsulfochlorid in Gegenwart von Natronlauge, neben Phenylcarbylamin (Finzi, *G.* **42** II, 360). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 74°. Löslich in Benzol, schwer löslich in Petroläther. — Wird beim Erhitzen auf 85—90° intensiv rot. Spaltet beim Erwärmen mit 10%iger alkoh. Kalilauge Phenylcarbylamin ab.

α-Methyl-acetessigsäure-anilid $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 520)*. *B.* Aus dem „Anhydrid des Diazoacetylacetons" (Ergw. Bd. I, S. 414) und Anilin bei 100° (Wolff, *A.* **394**, 46). — F: 138—139°.

ϑ-Keto-margarinsäure-anilid $C_{23}H_{37}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Man stellt aus ϑ-Keto-margarinsäure durch Behandeln mit Thionylchlorid das Säurechlorid dar und läßt auf dieses Anilin einwirken (Le Sueur, Withers, *Soc.* **105**, 2807). — Krystallpulver (aus Ameisensäure). F: 96,5°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton, schwer löslich in Äther, in Eisessig und Ameisensäure in der Kälte, unlöslich in Petroläther.

α-Phenylimino-phenylessigsäure-nitril, Anil des Benzoylcyanids $C_{14}H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot N{:}C(CN) \cdot C_6H_5$ *(S. 521)*. *B.* Man schüttelt eine Lösung von N-Phenyl-benzimidchlorid in Äther oder Ligroin mit einer wäßr. Kaliumcyanid-Lösung (Mumm, *B.* **43**, 892). — F: 72°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther, unlöslich in Wasser.

Benzoylformhydroximsäure-anilid, Benzoylformanilidoxim, ω-Anilino-ω-isonitroso-acetophenon $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Chlor-ω-isonitroso-acetophenon (Ergw. Bd. X, S. 315) und Anilin (Semper, Lichtenstadt, *A.* **400**, 329). — Gibt mit 2 Mol salpetriger Säure 4'-Nitro-3-benzoyl-[benzo-1'.2'.5.6-(1.2.4-oxdiazin)] (Syst. No. 4552; s. nebenstehende Formel).

$O_2N \cdot C_6H_3 <^{NH-C \cdot CO \cdot C_6H_5}_{O-N}$

3-Phenyliminomethyl-benzoesäure, Isophthalaldehydsäure-anil $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Isophthalaldehydsäure und Anilin in Alkohol (Simonis, *B.* **45**, 1586). — Prismen (aus Alkohol). F: 156°.

4-Phenyliminomethyl-benzoesäure, Terephthalaldehydsäure-anil $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Terephthalaldehydsäure und Anilin (Simonis, *B.* **45**, 1590). — Prismen. F: 222°. — Bildet ein schwer lösliches Natriumsalz.

β-Phenylimino-β-phenyl-propionsäurenitril, β-Phenylimino-hydrozimtsäure-nitril, ω-Cyan-acetophenon-anil bezw. β-Anilino-β-phenyl-acrylsäurenitril, β-Anilino-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot N{:}C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(C_6H_5){:}CH \cdot CN$ *(S. 522)*. *B.* Beim Erhitzen von Benzoacetodinitril (Ergw. Bd. X, S. 322) mit Anilinacetat in Alkohol im geschlossenen Rohr auf 120—130° (v. Meyer, *J. pr.* [2] **92**, 191). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 187°.

Phenylbrenztraubensäure-anilid bezw. α-Oxy-zimtsäure-anilid $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(OH){:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyloxalessigsäureanhydrid (Syst. No. 2494) und Anilin (Bougault, *C. r.* **162**, 762). — F: 126°.

β-Phenylimino-α-phenyl-propionsäuremethylester bezw. β-Anilino-α-phenyl-acrylsäuremethylester $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot N{:}CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH{:}C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der α-Form des Phenyl-formyl-essigsäuremethylesters und Anilin (Wislicenus, *A.* **413**, 248). — Nädelchen (aus Methanol + Petroläther). F: 113—114°. — Liefert beim Erhitzen auf 265° 4-Oxy-3-phenyl-chinolin. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid nach längerem Aufbewahren eine rote Färbung, mit fuchsinschwefliger Säure eine rote Färbung, die allmählich in Violett übergeht.

α-Phenyl-acetessigsäure-anilid $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Diazobenzoylaceton (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 474) und Anilin bei 85—100°, neben α-Benzoyl-propionsäure-anilid (Wolff, *A.* **394**, 47). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 97°. Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol. — Wird durch alkoh. Kalilauge in Essigsäure und Phenylessigsäureanilid gespalten.

α-Benzoyl-propionsäure-anilid, Methyl-benzoyl-essigsäure-anilid $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diazobenzoylaceton (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 474) und Anilin bei 85—100°, neben α-Phenyl-acetessigsäure-anilid (WOLFF, *A.* **394**, 47). — Prismen (aus Alkohol). F: 137—138°. Sehr wenig löslich in Wasser und Äther, leicht in siedendem Alkohol und Benzol. — Wird durch siedende alkoholische Natronlauge in Benzoesäure und Propionsäureanilid gespalten.

β-Phenylimino-β-p-tolyl-propionsäurenitril bezw. **β-Anilino-β-p-tolyl-acrylsäurenitril** $C_{16}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot N{:}C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3){:}CH \cdot CN$. *B.* Aus „p-Toluacetodinitril" (Ergw. Bd. X, S. 334) und Anilinacetat in Alkohol bei 120—130° im geschlossenen Rohr (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 191). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 189°.

Hydrindon-(1)-carbonsäure-(2)-anilid $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}{>}C_6H_4$. *B.* Beim Kochen von Hydrindon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester mit Anilin (MITCHELL, THORPE, *Soc.* **97**, 2274). — Tafeln (aus Alkohol). F: 177°.

2-Benzoyl-benzoesäure-anilid, Benzophenon-carbonsäure-(2)-anilid bezw. **1-Oxy-3-oxo-1.2-diphenyl-isoindolin, 3-Oxy-2.3-diphenyl-phthalimidin** $C_{20}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(C_6H_5)(OH)}{>}C_6H_4$ *(S. 524)*. *B.* Beim Erwärmen von 3-Phenylimino-phthalid (Syst. No. 2479) mit Benzol und Aluminiumchlorid (PUMMERER, DORFMÜLLER, *B.* **45**, 294). — Säulen (aus Alkohol). F: 196°.

Phenyl-benzoyl-essigsäure-anilid, α-Benzoyl-phenylessigsäureanilid, Desoxybenzoin-ms-carbonsäure-anilid $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Dibenzoyldiazomethan (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 479) mit Anilin (WIELAND, BLOCH, *B.* **37**, 2528; **39**, 1491; vgl. dazu WOLFF, *A.* **394**, 46 Anm. 3; WISLICENUS, EICHERT, MARQUARDT, *A.* **436**, 93). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168—169° (WIE., BL.). Löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Petroläther (WIE., BL.). — Sehr beständig gegen Alkalien (WIE., BL.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb (WIE., BL.).

Phenyl-benzoyl-chloressigsäure-anilid, ms-Chlor-desoxybenzoin-ms-carbonsäure-anilid $C_{21}H_{16}O_2NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-benzoyl-chloressigsäurechlorid und Anilin (STAUDINGER, *B.* **49**, 1973). — Krystalle (aus Methanol). F: 152° bis 154°.

Diphenylchlorbrenztraubensäure-anilid $C_{21}H_{16}O_2NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CCl(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylchlorbrenztraubensäurechlorid und Anilin (STAUDINGER, ANTHES, PFENNINGER, *B.* **49**, 1940). — Nadeln mit 1 Mol Benzol (aus Benzol). F: 132—133°.

3.4-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(1)-anilid $C_{24}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{17}H_9O$. *B.* Aus 3.4-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(1)-chlorid und Anilin in warmem Benzol (SCHAARSCHMIDT, IRINEU, *B.* **49**, 1459). — Orangegelbe Krystalle (aus Eisessig oder Toluol). F: 226° bis 227°.

3.4-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(1)-diphenylamid $C_{30}H_{19}O_2N = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot C_{17}H_9O$. *B.* Aus 3.4-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(1)-chlorid und Diphenylamin in heißem Benzol (SCHAARSCHMIDT, IRINEU, *B.* **49**, 1459). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig oder Toluol). F: 295—296°.

β-Phenylimino-α-oximino-buttersäurenitril $C_{10}H_9ON_3 = C_6H_5 \cdot N{:}C(CH_3) \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot CN$. *B.* Beim Einleiten von Stickoxyden in die Eisessig-Lösung von β-Phenylimino-buttersäurenitril (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 192). — Hellgelber Niederschlag. Löslich in Alkohol, Äther und Aceton. Löslich in Natronlauge.

γ-Oxo-α-phenylimino-n-valeriansäure, Acetonoxalsäure-α-phenylimid $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot N{:}C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetonoxalsäure und 1 Mol Anilin in Alkohol (MUMM, BERGELL, *B.* **45**, 3046). — Orangegelbe Tafeln (aus Benzol). F: 139°. Schwer löslich oder unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser, löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. Wird aus alkalischer Lösung durch Säuren unverändert ausgeschieden. — Gibt mit Eisenchlorid anfänglich nur eine schwache Färbung.

Acetonoxalsäure-anilid(?) $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (?). *B.* Aus Acetonoxalsäure und 2 Mol Anilinhydrochlorid in Wasser (MUMM, BERGELL, *B.* **45**, 3046). — Hellgelbe Tafeln (aus Benzol). F: 140—141°. Wird aus der alkal. Lösung durch Säuren unverändert ausgeschieden. — Gibt sofort eine starke Eisenchlorid-Reaktion.

α-Phenyliminomethyl-acetessigsäure-anilid bezw. **α-Anilinomethylen-acetessigsäure-anilid** $C_{17}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH{:}N \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CO \cdot CH_3){:}CH \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 525)*. Gibt mit Hydroxylamin 5-Methyl-isoxazol-carbonsäure-(4)-anilid (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 969).

Phenylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure bezw. **Anilino-[campheryliden-(3)]-essigsäure, „Phenylcamphoformenamincarbonsäure"** $C_{18}H_{21}O_3N$ = $C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{CH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H}{|}}$ bezw. $C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{C:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H}{|}}$ *(S. 526).* Zur Bildung aus Campheroxalsäure und Anilin vgl. TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **32**, 1506. — Bei der Oxydation mit Permanganat in wäßr. Aceton entsteht Campherchinon. Beim Erwärmen mit 2 Mol Brom in Chloroform erhält man Campheroxalsäure und 3.4-Dibrom-anilinhydrobromid.

Methylester $C_{19}H_{23}O_3N$ = $C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{CH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3}{|}}$ bezw. $C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{C:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3}{|}}$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit überschüssigem Dimethylsulfat und Kalilauge oder beim Behandeln ihres Natriumsalzes mit je 1 Mol Dimethylsulfat und $NaHCO_3$ (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **32**, 1507). — Gelbliche Krystalle (aus Methanol oder Ligroin). F: 127°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Benzol.

α.α-**Dianilino-benzoylessigsäuremethylester (?)** $C_{22}H_{20}O_3N_2$ = $(C_6H_5\cdot NH)_2C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (?). *B.* Aus Benzoylglyoxylsäuremethylester und 2 Mol Anilin in siedendem Methanol (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 472). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Methanol). F: 144—145°.

α.α-**Dianilino-benzoylessigsäurepropylester (?)** $C_{24}H_{24}O_3N_2$ = $(C_6H_5\cdot NH)_2C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (?). *B.* Aus Benzoylglyoxylsäurepropylester und 2 Mol Anilin in Methanol (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 472). — Hellgelbe Krystalle. F: 88—89°.

α.α-**Dianilino-benzoylessigsäureisobutylester (?)** $C_{25}H_{26}O_3N_2$ = $(C_6H_5\cdot NH)_2C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (?). *B.* Aus Benzoylglyoxylsäureisobutylester und 2 Mol Anilin in Methanol (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 473). — Gelbe Krystalle. F: 108—109°.

α-**Phenyliminomethyl-benzoylessigsäure-anilid** bezw. α-**Anilinomethylen-benzoylessigsäure-anilid** $C_{22}H_{18}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CO\cdot C_6H_5):CH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Diphenyl-formamidin mit Benzoylessigsäureäthylester auf 150° (RÜGGEBERG, Dissertation [Freiburg i. B. 1904], S. 14). — Nadeln (aus Eisessig). F: 164° (R.). Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und kaltem Eisessig, unlöslich in Wasser und Ligroin (R.). — Gibt mit Hydroxylaminhydrochlorid und Pyridin in Alkohol 5-Phenyl-isoxazol-carbonsäure-(4)-anilid (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 966).

[1-Oxo-hydrindyl-(2)]-glyoxylsäure-anilid, „Hydrindonoxalsäure-anilid" $C_{17}H_{13}O_3N$ = $C_6H_4<\overset{CH_2}{\underset{CO}{}}>CH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Hydrindonoxalsäureäthylester und Anilin in Äther (RUHEMANN, LEVY, *Soc.* **101**, 2545). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). F: 228°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung.

Äthoxy-anilino-malonsäuredimethylester, Anilino-äthyläthertartronsäuredimethylester $C_{13}H_{17}O_5N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot C(O\cdot C_2H_5)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Alkohol auf Phenylimino-malonsäuredimethylester (CURTISS, SPENCER, *Am. Soc.* **33**, 992). — Krystalle (aus Alkohol). F: 88° (unkorr.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Ligroin. — Wird im Exsiccator über konz. Schwefelsäure rasch gelb.

Dianilino-malonsäuredimethylester $C_{17}H_{18}O_4N_2$ = $(C_6H_5\cdot NH)_2C(CO_2\cdot CH_3)_2$ *(S. 528).* *B.* Beim Erhitzen von Dioxymalonsäuredimethylester mit 2 Mol Anilin auf dem Wasserbad (CURTISS, SPENCER, *Am. Soc.* **33**, 990). Durch Einw. von Anilin auf Phenylimino-malonsäuredimethylester (C., SP., *Am. Soc.* **33**, 989). Neben Dioxymalonsäuredimethylester bei der Einw. von Wasser auf Phenylimino-malonsäuredimethylester sowie bei der Einw. von Quecksilberoxyd auf Anilinomalonsäuredimethylester in Ligroin (C., SP.). — Platten (aus Äther). F: 124—125°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, ziemlich leicht in Essigester, Methanol und Alkohol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

Dianilino-malonsäurediäthylester $C_{19}H_{22}O_4N_2$ = $(C_6H_5\cdot NH)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 529).* *B.* Aus Oxomalonsäurediäthylester und Anilin in Äther (CURTISS, HILL, LEWIS, *Am. Soc.* **33**, 404). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 117°. Leicht löslich in Benzol, heißem Methanol und Ligroin.

Phenylimino-malonsäuredimethylester, Mesoxalsäure-dimethylester-anil $C_{11}H_{11}O_4N$ = $C_6H_5\cdot N:C(CO_2\cdot CH_3)_2$ *(S. 529).* Zur Bildung aus Anilino-tartronsäuredimethylester und Phosphorpentoxyd vgl. CURTISS, SPENCER, *Am. Soc.* **33**, 989. — Dickes, goldgelbes,

hygroskopisches Öl von beißendem Geschmack. — Liefert in äther. Lösung beim Einleiten von trocknem Ammoniak oder Chlorwasserstoff krystallisierte Verbindungen, die an der Luft verharzen. Bei Einw. von Wasser erhält man Dioxymalonsäuredimethylester und Dianilino-malonsäuredimethylester. Bei der Einw. von Alkohol bildet sich Äthoxy-anilino-malonsäuredimethylester. Bei Einw. von Anilin entsteht Dianilino-malonsäuredimethylester.

Hydrazon des Mesoxalsäure-methylester-anilids $C_{10}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(:N\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. STAUDINGER, *B.* **49**, 1896; DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 254. — *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoh. Lösung von Diazomalonsäure-methylester-anilid (DIMROTH, *A.* **373**, 361). — Nädelchen (aus Wasser). F: 130° bis 131°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in kaltem Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in heißem Wasser das Ausgangsmaterial zurück.

Diazomalonsäure-methylester-anilid $C_{10}H_9O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(:N:N)\cdot CO_2\cdot CH_3$ [1]). Zur Konstitution vgl. DIMROTH, *A.* **373**, 342. — *B.* Man kondensiert Phenylazid mit Natrium-malonsäuredimethylester in Methanol, behandelt das sich abscheidende Natriumsalz des 5-Oxy-1-phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylesters (Syst. No. 3939) mit verd. Salzsäure und kocht das entstandene Produkt mit Wasser (D., *B.* **35**, 4049; *A.* **335**, 29). — Gelbliche Prismen (aus Äther), Rhomboeder (aus Ligroin). F: 82—83° (D., *B.* **35**, 4049). Löslichkeit in einigen organischen Lösungsmitteln bei 10° bezw. 25°: D., *A.* **377**, 131, 147. Unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge (D., *B.* **35**, 4049). — Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Gegenwart von Kupferpulver 2 Atome Stickstoff ab (D., *A.* **373**, 362). Gibt bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff in Alkohol das Hydrazon des Mesoxalsäure-methylester-anilids (D., *A.* **373**, 361). Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure unterhalb 0° Diazomalonsäure-methylester-[2.4-dinitro-anilid] (D., AICKELIN, *B.* **39**, 4391; D., *A.* **373**, 364). Wird bei längerem Aufbewahren oder beim Kochen mit Natronlauge unter Umlagerung und Verseifung in 5-Oxy-1-phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) übergeführt (D., *B.* **35**, 4049). Geht beim Kochen mit Alkohol zum Teil in 5-Oxy-1-phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester über; beim Behandeln mit Natriummethylat in Methanol entsteht dessen Natriumsalz (D., *B.* **35**, 4042, 4049). Gleichgewicht und Geschwindigkeit der Umlagerung Diazomalonsäuremethylesteranilid $\rightleftharpoons$ 5-Oxy-1-phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester in einigen organischen Lösungsmitteln: D., *A.* **335**, 6; **373**, 349; **377**, 131, 145.

Oximinomalonsäure-anilid-nitril, Isonitroso-cyanessigsäure-anilid, Oxim des Mesoxalsäure-anilid-nitrils $C_9H_7O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CN$ *(S. 529)*. *B.* Aus Isonitrosocyanessigsäureazid und Anilin in Äther (DARAPSKY, HILLERS, *J. pr.* [2] **92**, 321). — F: 218—220° (Zers.).

Phenylimino-bernsteinsäuredinitril bezw. **α-Anilino-α.β-dicyan-äthylen** $C_{10}H_7N_3 = C_6H_5\cdot N:C(CN)\cdot CH_2\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C(CN):CH\cdot CN$. *B.* Aus Dicyanacetylen und Anilin in absolut-ätherischer Lösung bei —70° in einer Wasserstoff-Atmosphäre (MOUREU, BONGRAND, *C. r.* **158**, 1095; *A. ch.* [9] **14**, 43). — Nadeln. F: 120,5—121,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Wird durch 1 n-H_2SO_4 bei 100° in Blausäure, Anilin und Cyanessigsäure gespalten.

Phenyliminomethylmalonsäure-äthylester-nitril, β-Phenylimino-α-cyan-propionsäureäthylester bezw. **Anilinomethylenmalonsäure-äthylester-nitril, Anilinomethylen-cyanessigester** $C_{12}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:CH\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 532)*. Das Produkt der Einw. von Brom in Eisessig ist [4-Brom-phenylimino-methyl]-malonsäure-äthylester-nitril (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 963).

Phenyliminomethylmalonsäure-äthylester-anilid bezw. **Anilinomethylenmalonsäure-äthylester-anilid** $C_{18}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 533)*. *B.* Beim Erhitzen von N-[β.β-Dicarbäthoxy-vinyl]-alaninäthylester mit Anilin auf 150° (LEVY, *Soc.* **105**, 29). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 118—119°.

α-Phenylimino-β-cyan-buttersäureäthylester, Propionitriloxalsäure-äthylester-anil $C_{13}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CN)\cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Propionitriloxalsäureäthylester mit 1 Mol Anilin auf dem Wasserbad (WISLICENUS, SILBERSTEIN, *B.* **43**, 1832). — Gelbliche Tafeln (aus Äther). F: 115—116°.

Acetylmalonsäure-anilid-nitril, Acetylcyanessigsäure-anilid $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Cyanacetanilids und Acetylchlorid (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 969). Beim Behandeln von 5-Methyl-isoxazol-carbonsäure-(4)-anilid mit Alkali (D., G.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°.

---

[1]) Wird im Hptw. auf Grund der früher gebräuchlichen Formulieruug der Diazo-Gruppe $>C<\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}$ als heterocyclische Verbindung (Syst. No. 3666) abgehandelt. Der vorliegende Artikel enthält die gesamte Literatur bis 1. I. 1920.

Acetylmalonsäure-äthylester-thioanilid $C_{13}H_{15}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht aus Natriumacetessigester und Phenylsenföl in Äther (WORRALL, *Am. Soc.* 40, 418). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 82—83°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton sowie in Ammoniak und Natronlauge. — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure zersetzt. Ist sehr unbeständig gegen Alkalien; beim Erwärmen mit Natronlauge entsteht Monothiomalonsäure-monoanilid.

Äthylacetylmalonsäure-äthylester-thioanilid $C_{15}H_{19}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C(C_2H_5)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht aus Natrium-äthylacetessigester und Phenylsenföl in Äther (WORRALL, *Am. Soc.* 40, 422). — Öl. Löslich in organischen Lösungsmitteln sowie in Alkalilauge. — Wird durch siedende Salzsäure langsam zersetzt. Beständig gegen kaltes Alkali; bei längerem Kochen mit starker Kalilauge erhält man eine in Alkalien unlösliche Verbindung vom Schmelzpunkt 94—95° und ein in Alkali lösliches Produkt, das beim Ansäuern unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff eine Verbindung liefert, die bei 150—151° schmilzt und unter Abspaltung von Kohlendioxyd in die bei 94° bis 95° schmelzende Verbindung übergeht.

α.α'-Diäthyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure-äthylester-anilid $C_{17}H_{23}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 1.3-Diäthyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Anilin (SCHROETER, *B.* 49, 2723). — Krystalle (aus Äther und Petroläther). F: 83°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther.

Cyclopentanon-(2)-dicarbonsäure-(1.3)-dianilid $C_{19}H_{18}O_3N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO)_2C_5H_6O$. *B.* Man kocht Cyclopentanon-(2)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester 1 Minute mit Anilin (MITCHELL, THORPE, *Soc.* 97, 1003). — Tafeln (aus Alkohol). F: 195°. Schwer löslich in Alkohol.

Dianil des Oxalylacetessigsäureäthylesters (Ergw. Bd. X, S. 412) $C_{20}H_{18}O_3N_2 = (C_6H_5 \cdot N:)_2C_5H_3O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 2-Äthoxy-cyclopenten-(1)-dion-(4.5)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Anilin in verd. Essigsäure (WISLICENUS, SCHÖLLKOPF, *J. pr.* [2] 95, 293). — Rubinrote Blätter (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol mit purpurroter Farbe.

[5-Phenylimino-3.3-dimethyl-cyclohexyliden]-cyanessigsäure-äthylester bezw. **[5-Anilino-3.3-dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden]-cyanessigsäureäthylester** $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:C_6H_6(CH_3)_2:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5(CH_3)_2:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von [5-Oxy-3.3-dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden]-cyanessigsäureäthylester mit Anilin (CROSSLEY, GILLING, *Soc.* 97, 527). — Goldgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 197°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig, schwer in Petroläther, Benzol und Chloroform.

Benzoylmalonsäure-anilid-nitril, Benzoylcyanessigsäure-anilid $C_{16}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cyanacetanilid und Benzoylchlorid in Pyridin (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* 35, 966). Beim Behandeln von 5-Phenyl-isoxazol-carbonsäure-(4)-anilid mit Alkali (D., G.). — F: 203°.

Benzophenon-dicarbonsäure-(4.4')-dianilid $C_{27}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzophenon-dicarbonsäure-(4.4')-dichlorid und Anilin in Äther (STAUDINGER, CLAR, *B.* 44, 1633). — Krystalle (aus Eisessig). F: 302°.

2.5-Bis-phenylimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester bezw. **2.5-Dianilino-cyclohexadien-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester** $C_{22}H_{22}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot N:)_2C_6H_6(CO_2 \cdot CH_3)_2$ bezw. $(C_6H_5 \cdot NH)_2C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Succinylobernsteinsäuredimethylester (Ergw. Bd. X, S. 434) mit Anilin in Alkohol + Eisessig (LIEBERMANN, *A.* 404, 299; vgl. a. KAUFFMANN, *B.* 48, 1268). — Nadeln. F: 235°.

2.5-Bis-phenylimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester bezw. **2.5-Dianilino-cyclohexadien-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester** $C_{24}H_{26}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot N:)_2C_6H_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ bezw. $(C_6H_5 \cdot NH)_2C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Succinylobernsteinsäurediäthylester mit Anilin in Alkohol + Eisessig (LIEBERMANN, *A.* 404, 295) in einer Wasserstoff-Atmosphäre (KAUFFMANN, *B.* 48, 1271). — Farblose Nadeln (aus Alkohol) (K.). F: 163° (L.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Aceton, Benzol, Eisessig, Essigester und Pyridin (L.). Die Lösungen sind farblos (K.). — Wird sehr leicht (durch Luftsauerstoff oder durch Jod in Alkohol) zu 2.5-Dianilino-terephthalsäure-diäthylester oxydiert (L.).

α.α'-Dimethyl-aceton-α.α.α'-tricarbonsäure-α.α'-dimethylester-α-anilid (?) $C_{16}H_{19}O_6N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (?). Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, ist bei 1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-dicarbonsäure-(1.3) (Ergw. Bd. X, S. 437) abgehandelt.

Kupplungsprodukte aus Anilin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-carbonsäuren.

β-Oxo-γ-äthylanilino-α.α-dimethyl-buttersäureäthylester, γ-Äthylanilino-α.α-dimethyl-acetessigsäureäthylester $C_{16}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol γ-Brom-α.α-dimethyl-acetessigsäureäthylester mit 2 Mol Äthylanilin auf dem Wasserbad (GAULT, THIRODE, *C. r.* **150**, 1124). — Kp_{13}: 189°. — Wird durch siedende verdünnte Salzsäure unter Bildung von Äthylanilinomethyl-isopropyl-keton gespalten. Gibt mit Phenylhydrazin 4.4-Dimethyl-3-äthylanilinomethyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3774).

2-Oxy-α-phenylimino-phenylessigsäure, Anil der 2-Oxy-benzoylameisensäure $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot N{:}C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 2.3-Dioxo-cumaran mit Anilin in Benzol, Eisessig oder Alkohol (FRIES, PFAFFENDORF, *B.* **45**, 158). — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol oder Benzin). F: 102°. Löslich in verd. Sodalösung. — Liefert eine bei 138° schmelzende Acetylverbindung. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe.

γ-Phenoxy-β-phenylimino-α-phenyl-buttersäurenitril, Anil des γ-Phenoxy-α-phenyl-acetessigsäurenitrils bezw. β-Anilino-γ-phenoxy-α-phenyl-crotonsäurenitril $C_{22}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot N{:}C(CH_2\cdot O\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_2\cdot O\cdot C_6H_5){:}C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Phenoxy-α-phenyl-acetessigsäurenitril mit Anilin auf 140° (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **83**, 175). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 131°.

γ-Phenoxy-β-phenylimino-α-[4-chlor-phenyl]-buttersäurenitril, Anil des γ-Phenoxy-α-[4-chlor-phenyl]-acetessigsäurenitrils bezw. β-Anilino-γ-phenoxy-α-[4-chlor-phenyl]-crotonsäurenitril $C_{22}H_{17}ON_2Cl = C_6H_5\cdot N{:}C(CH_2\cdot O\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_4Cl)\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C(CH_2\cdot O\cdot C_6H_5){:}C(C_6H_4Cl)\cdot CN$. Blättchen (aus Alkohol). F: 122° (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **83**, 180).

α.α-Dianilino-anisoylessigsäuremethylester(?) $C_{23}H_{22}O_4N_2 = (C_6H_5\cdot NH)_2C(CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (?). *B.* Aus Anisoylglyoxylsäuremethylester und 2 Mol Anilin in siedendem Methanol (WAHL, DOLL, *C. r.* **155**, 51; *Bl.* [4] **13**, 473). — Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 157—158°.

1-Cyclohexyl-cyclobutanol-(2)-on-(3)-dicarbonsäure-(1.2)-anilid-(1) $C_{18}H_{21}O_5N$ = (Formel I). *B.* Aus dem Anhydrid der cis-1-Cyclohexyl-cyclobutanol-(2)-on-(3)-dicarbonsäure-(1.2) (Syst. No. 2552) und Anilin in Benzol (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 366). —

I. $H_2C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2$
$\qquad HO\cdot C(CO_2H)$ ——— CO

II. $H_2C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot C{<}{CH_2 \atop C(OH)}{>}CO$
$\qquad CO \;|$
$\qquad C_6H_5\cdot N—CO$

Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 202° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen auf 210° die Verbindung der Formel II (Syst. No. 3241).

Kupplungsprodukte aus Anilin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo- und Carboxy-sulfonsäuren.

Anil des Benzaldehyd-sulfonsäure-(4)-amids $C_{13}H_{12}O_2N_2S = C_6H_5\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Benzaldehyd-sulfonsäure-(4)-amid und Anilin in verd. Alkohol (DAKIN, *Biochem. J.* **11**, 93). — Nadeln (aus Wasser). F: 208°.

β.δ-Disulfo-n-valeriansäure-anilid $C_{11}H_{15}O_7NS_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$. — Dianilinsalz $C_{11}H_{15}O_7NS_2 + 2C_6H_7N$. *B.* Beim Kochen von β.δ-Disulfo-n-valeriansäure mit Anilin (NOTTBOHM, *A.* **412**, 72). Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 239° bis 242°.

β.δ-Disulfo-n-capronsäure-anilid $C_{12}H_{17}O_7NS_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_3$. — Dianilinsalz $C_{12}H_{17}O_7NS_2 + 2C_6H_7N$. *B.* Beim Kochen von β.δ-Disulfo-n-capronsäure mit Anilin (NOTTBOHM, *A.* **412**, 75). Krystalle (aus verd. Alkohol), Blättchen (aus Anilin). F: 245—248° (Zers.). Liefert bei der Kalischmelze eine Verbindung C_8H_8O' [Blättchen (aus 50%igem Alkohol); F: 155—156°].

o-Sulfamid-benzoesäure-anilid $C_{13}H_{12}O_3N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$ *(S. 543)*. *B.* Beim Erwärmen von Benzoesäureazid-o-sulfamid mit Anilin (SCHRADER, *J. pr.* [2] **95**, 320). — F: 189°.

β.δ-Disulfo-δ-phenyl-n-valeriansäure-anilid $C_{17}H_{19}O_7NS_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot CH(SO_3H)\cdot C_6H_5$. — Dianilinsalz $C_{17}H_{19}O_7NS_2 + 2C_6H_7N$. Existiert in 2 Formen: a) Bei 278—281° schmelzende Form. *B.* Beim Kochen der dem sirupösen Kaliumsalz entsprechenden Form der β.δ-Disulfo-δ-phenyl-n-valeriansäure mit Anilin (NOTTBOHM, *A.* **412**, 64). Nädelchen (aus Wasser). F: 278—281° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser + sehr wenig Alkohol. b) Bei 240—242° schmelzende Form. *B.* Beim

Kochen der dem krystallinischen Kaliumsalz entsprechenden Form der β.δ-Disulfo-δ-phenyl-n-valeriansäure mit Anilin (N., *A.* **412**, 62). Blättchen (aus 50%igem Alkohol). F: 240—242° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser. Beide Formen liefern bei der Kalischmelze eine Verbindung C_9H_8O [Nadeln (aus 90%igem Aceton); F: 188°] (N., *A.* **412**, 65).

Kupplungsprodukte aus Anilin und acyclischen Oxy-aminen.

N.N'-Diphenyl-äthylendiamin $C_{14}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 543)*. *B.* Beim Kochen von Äthylenchlorid mit 4 Mol Anilin (BENNETT, *Soc.* **115**, 577). — Liefert beim Nitrieren mit konz. Salpetersäure in Eisessig N.N'-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-äthylendiamin und eine Verbindung $C_{14}H_{12}O_8N_6$ *(Hptw. S. 543)* (MILLS, *Soc.* **77**, 1020), beim Nitrieren mit rauchender Salpetersäure in konz. Schwefelsäure N.N'-Dinitro-N.N'-bis-[2.4.6-trinitro-phenyl]-äthylendiamin (S. 371) und eine Verbindung $C_{14}H_{10}O_{12}N_8$ (s. u.) (B., *Soc.* **115**, 577). Beim Schmelzen mit Ätzalkali und Ätzkalk entsteht Indoxyl (BASF, D. R. P. 220172; *C.* **1910 I**, 1200; *Frdl.* **10**, 346). — $C_{14}H_{16}N_2 + H_2SO_4$. Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (B.).

Verbindung $C_{14}H_{10}O_{12}N_8 = C_{14}H_{10}N_2(NO_2)_6$. *B.* Neben N.N'-Dinitro-N.N'-bis-[2.4.6-tri-nitro-phenyl]-äthylendiamin (S. 371) bei der Nitrierung von N.N'-Diphenyl-äthylendiamin mit rauchender Salpetersäure in konz. Schwefelsäure (BENNETT, *Soc.* **115**, 578). — Gelbes Pulver (aus Essigsäure). F: 70° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Eisessig, Essigester und Nitrobenzol, fast unlöslich in Chloroform, Benzol, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff.

N.N.N'-Trimethyl-N'-phenyl-äthylendiamin $C_{11}H_{18}N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch 6-stündiges Erwärmen von Methyl-[β-brom-äthyl]-anilin mit 2 Mol Dimethylamin in Alkohol auf dem Wasserbad (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **50**, 1641). — Kp_{23}: 144—146°. — Dipikrat $C_{11}H_{18}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen. F: 171°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Trimethyl-[β-methylanilino-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{22}ON_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht beim Aufbewahren von Methyl-[β-brom-äthyl]-anilin mit 33%iger Trimethylamin-Lösung (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **50**, 1642); die freie Base erhält man durch Behandeln des Bromids mit Silberoxyd (v. BR., KIRSCHBAUM, *B.* **52**, 2262). — Krystalle. — Liefert bei der trocknen Destillation unter höchstens 25 mm Druck Methyl-vinyl-anilin (v. BR., K.). — $C_{12}H_{21}N_2Br$. Hygroskopische Krystalle. F: 165° (v. BR., H., M.). Leicht löslich in Alkohol (v. BR., H., M.). Ist beständig gegen 50%ige Kalilauge (v. BR., K.). Liefert in alkoh. Lösung beim Einleiten von Stickoxyden Trimethyl-[β-(N-methyl-p-nitroso-anilino)-äthyl]-ammoniumbromid (S. 339) (v. BR., H., M.).

N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin $C_{16}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ *(S. 544)*. *B.* Beim Erhitzen von Äthylenbromid mit Dimethylanilin auf 180° (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1609). Beim Erwärmen von Methyl-[β-brom-äthyl]-anilin mit Methylanilin (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **50**, 1641). — F: 47° (TH., W.), 47,5° (CLARKE, *Soc.* **99**, 1936), 51° (v. BR., ARKUSZEWSKI, *B.* **49**, 2611; v. BR., H., M.). Kp_{45}: 245° (TH., W.); Kp_{15}: 220—223° (v. BR., A.). Mol.-Refr. in Benzol-Lösung: CL. — Liefert beim Erhitzen mit Äthylenbromid auf 190° 1.4-Diphenyl-piperazin (TH., W.). Geschwindigkeit der Anlagerung von Benzylchlorid in Benzol: CL. Beim Behandeln mit Bromcyan bildet sich Methyl-phenyl-cyanamid (v. BR., A.). — Gibt mit Spuren von Eisenchlorid oder anderen Oxydationsmitteln in schwach saurer Lösung oder mit Chloranil in Alkohol rot- bis grünblaue Färbungen (v. BR., A.). — Dipikrat $C_{16}H_{20}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$ (identisch mit dem Monopikrat des *Hptw.* ?). F: 180° (Zers.) (TH., W.).

N-Methyl-N'-äthyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin $C_{17}H_{22}N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Methyl-[β-brom-äthyl]-anilin mit Äthylanilin oder von Äthyl-[β-brom-äthyl]-anilin mit Methylanilin auf dem Wasserbad (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **51**, 739). — Dickes Öl. Kp_{21}: 232—234°. — Das Pikrat bildet Nadeln (aus Alkohol) und schmilzt bei 176°.

N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin $C_{18}H_{24}N_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$ *(S. 544)*. *B.* Beim Erhitzen von Äthylenbromid mit Diäthylanilin auf 180° (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1608). Aus Äthyl-[β-brom-äthyl]-anilin und Äthylanilin (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **51**, 278). — Prismen (aus Alkohol). F: 75° (TH., W.). Kp_{45}: 245° (TH., W.); Kp_{16}: 223° (v. BR., H., M.). — Gibt beim Erhitzen mit Äthylenbromid auf 190° 1.4-Diphenyl-piperazin (TH., W.). — Dipikrat $C_{18}H_{24}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$ (identisch mit dem Monopikrat des *Hptw.* ?). Gelbes Krystallpulver. F: 190° (Zers.) (TH., W.).

Methyl-äthyl-[β-äthylanilino-äthyl]-phenyl-ammoniumhydroxyd $C_{19}H_{28}ON_2 = C_6H_5\cdot N(OH)(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{19}H_{27}N_2I$ *(S. 545)*. Krystalle

(aus Methanol). Zersetzt sich bei 182° (WEDEKIND, MAYER, *B.* 49, 939). — [d-Campher]-β-sulfonat $C_{19}H_{27}N_2(O_3S\cdot C_{10}H_{15}O)$. *B.* Aus dem Jodid und [d-campher]-β-sulfonsaurem Silber in warmem Methanol (WEDEKIND, MAYER, *B.* 49, 939). Tafeln (aus Methanol). Zersetzt sich bei 150°.

N.N'-Dimethyl-N.N'-diäthyl-N.N'-diphenyl-äthylen-bis-ammoniumhydroxyd, Äthylen-bis-[methyläthylphenylammoniumhydroxyd], N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin-bis-hydroxymethylat $C_{20}H_{32}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(OH)(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(OH)(CH_3)(C_2H_5)\cdot C_6H_5$ (*S. 545*). — Dibromid $C_{20}H_{30}N_2Br_2$. *B.* Durch Erhitzen von N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin mit Dimethylsulfat und Behandeln des Reaktionsproduktes mit konz. Kaliumbromid-Lösung (WEDEKIND, MAYER, *B.* 49, 941). Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich gegen 112°. Unbeständig.

Trimethyl-[γ-methylanilino-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{24}ON_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Chlorid $C_{13}H_{23}N_2Cl$. *B.* Beim Erwärmen von Methyl-[γ-chlor-propyl]-anilin mit alkoh. Trimethylamin-Lösung (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* 52, 1724). Öl. — $C_{13}H_{23}N_2Cl + HCl + PtCl_4$. Krystalle. Schwärzt sich von 200° an; F: 211°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser.

α.γ-Bis-methylanilino-propan, N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-trimethylendiamin $C_{17}H_{22}N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ (*S. 548*). *B.* Zur Bildung aus Trimethylenbromid und Methylanilin vgl. v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* 50, 1650; v. BR., KIRSCHBAUM, *B.* 52, 1723. Neben 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin beim Erhitzen von Trimethylenbromid mit Dimethylanilin auf 180° (THORPE, WOOD, *Soc.* 103, 1611). — Kp_{21}: 245—247° (TH., W.). — Gibt in schwach saurer Lösung mit Oxydationsmitteln, z. B. Eisenchlorid, oder mit Chloranil in alkoh. Lösung rot- bis grünblaue Färbungen (v. BR., ARKUSZEWSKI, *B.* 49, 2612). — Dioxalat $C_{17}H_{22}N_2 + 2C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 146° bis 147° (TH., W.). — Dipikrat $C_{17}H_{22}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbliches Krystallpulver. F: 189—190° (Zers.) (TH., W.). — Chloroplatinat $C_{17}H_{22}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rosafarbenes Krystallpulver (TH., W.).

α.γ-Bis-äthylanilino-propan, N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-trimethylendiamin $C_{19}H_{26}N_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$ (*S. 548*). *B.* Bei 36-stündigem Aufbewahren von 300 g Trimethylenbromid mit 450 g Diäthylanilin und nachfolgendem Erhitzen auf 180°, neben 1-Äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (THORPE, WOOD, *Soc.* 103, 1610). — Kp_{20}: 245—247°. — Dipikrat $C_{19}H_{26}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$ (identisch mit dem Monopikrat des *Hptw.* ?). F: 177° (Zers.) (TH., W.).

Methyl-allyl-phenyl-[γ-methylanilino-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{20}H_{28}ON_2 = C_6H_5\cdot N(OH)(CH_3)(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{20}H_{27}N_2I$. *B.* Aus N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-trimethylendiamin und 1 Mol Allyljodid unter Kühlung (WEDEKIND, MAYER, *B.* 49, 938). Krystalle (aus Methanol + Äther). Zersetzt sich bei 128° (W., M.). Gibt mit Benzylbromid zwei stereoisomere Bromidjodide des N.N'-Dimethyl-N-allyl-N.N'-diphenyl-N'-benzyl-trimethylen-bis-ammoniumhydroxyds (Syst. No. 1700) (W., GOOST, *B.* 49, 945).

N.N'-Dimethyl-N.N'-diallyl-N.N'-diphenyl-trimethylen-bis-ammoniumhydroxyd $C_{23}H_{34}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(OH)(CH_3)(CH_2.CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(OH)(CH_3)(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{23}H_{32}N_2I_2$. *B.* Aus N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-trimethylendiamin und $2^1/_2$ Mol Allyljodid unter Kühlung (WEDEKIND, MAYER, *B.* 49, 938). Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei ca. 117°.

α.δ-Bis-methylanilino-butan, N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-tetramethylendiamin $C_{18}H_{24}N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot [CH_2]_4\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Tetramethylenbromid mit einem großen Überschuß von Methylanilin (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* 50, 1645). Aus Methyl-[β-brom-äthyl]-anilin durch Behandeln mit Natrium in Äther oder durch Umsetzen mit Magnesium in Äther und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser (v. BR., H., M., *B.* 50, 1644, 1648). — F: 81°. Kp_5: 186—190° (v. BR., H., M.). — Liefert beim Erwärmen mit Bromcyan Methylphenylcyanamid (v. BR., H., M.). — Gibt in schwach saurer Lösung mit Oxydationsmitteln (z. B. Eisenchlorid) oder mit Chloranil in alkoh. Lösung eine grünblaue Färbung (v. BR., ARKUSZEWSKI, *B.* 49, 2612; v. BR., H., M.). — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 203—205° (v. BR., zitiert bei GILMAN, HECK, *B.* 62, 1383 Anm. 14).

N.N.N'.N'-Tetramethyl-N.N'-diphenyl-tetramethylen-bis-ammoniumhydroxyd $C_{20}H_{32}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(OH)(CH_3)_2\cdot [CH_2]_4\cdot N(OH)(CH_3)_2\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{20}H_{30}N_2I_2$. *B.* Beim Erwärmen von N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-tetramethylendiamin mit Methyljodid (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* 50, 1645). F: 180°. Schwer löslich in Alkohol.

N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-tetramethylendiamin $C_{20}H_{28}N_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot [CH_2]_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Äthyl-[β-brom-äthyl]-anilin mit Natrium (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **51**, 279). — Krystallmasse. Kp_{12}: 234—236°. — Pikrat. F: 190°. Schwer löslich in Alkohol.

α-Amino-ε-methylanilino-pentan, N-Methyl-N-phenyl-pentamethylendiamin $C_{12}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von N-[ε-Jod-n-amyl]-benzamid mit Methylanilin auf 100° und Verseifen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (v. BRAUN, *B.* **43**, 2874). — Fast geruchlose gelbliche Flüssigkeit. Kp_{16}: 180°. — Gibt ein öliges Pikrat. — Das Chloroplatinat (rote Krystalle) ist unbeständig.

α.ζ-Dianilino-hexan, N.N'-Diphenyl-hexamethylendiamin $C_{18}H_{24}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot [CH_2]_6 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Hexamethylenjodid mit Anilin in wenig Alkohol (v. BRAUN, *B.* **43**, 2859). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 74°. Leicht löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. — Liefert mit salpetriger Säure N.N'-Dinitroso-N.N'-diphenyl-hexamethylendiamin. — Dipikrat $C_{18}H_{24}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 172°. Leicht löslich in Alkohol.

α.ζ-Bis-methylanilino-hexan, N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-hexamethylendiamin $C_{20}H_{28}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot [CH_2]_6 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Methyl-[γ-chlor-propyl]-anilin mit Natrium (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **52**, 1723). Bei der Einw. von Magnesium auf Methyl-[γ-brom-propyl]-anilin in äther. Lösung (v. BR., K., *B.* **52**, 1728). — Öl. — Pikrat $C_{20}H_{28}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 82° (v. BR., K., *B.* **52**, 1724). Sehr wenig löslich in Alkohol.

α.ζ-Bis-benzoylanilino-hexan, N.N'-Diphenyl-N.N'-dibenzoyl-hexamethylendiamin $C_{32}H_{32}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot [CH_2]_6 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-hexamethylendiamin durch Benzoylieren (v. BRAUN, *B.* **43**, 2860). — F: 163°. Schwer löslich in Alkohol.

α.η-Dianilino-heptan, N.N'-Diphenyl-heptamethylendiamin $C_{19}H_{26}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot [CH_2]_7 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α.α'-Dianilino-azelainsäure unter 20 mm Druck (LE SUEUR, *Soc.* **103**, 1125). — Tafeln (aus Methanol + Äther). F: 51—52°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Methanol und Petroläther. Leicht löslich in verd. Salzsäure. — $C_{19}H_{26}N_2 + 2\,HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 193—194°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

α.η-Bis-acetylanilino-heptan, N.N'-Diphenyl-N.N'-diacetyl-heptamethylendiamin $C_{23}H_{30}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_7 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt N.N'-Diphenyl-heptamethylendiamin mit Acetylchlorid und Acetanhydrid (LE SUEUR, *Soc.* **103**, 1126). — Nadeln (aus Petroläther). F: 79—80°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, löslich in siedendem Äther und Petroläther.

α.ϑ-Dianilino-octan, N.N'-Diphenyl-oktamethylendiamin $C_{20}H_{28}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot [CH_2]_8 \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 551)*. *B.* Beim Erhitzen von α.α'-Dianilino-sebacinsäure unter 25 bis 30 mm Druck (LE SUEUR, *Soc.* **103**, 1120). — Nadeln (aus Petroläther). F: 61°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Aceton, schwer in kaltem Alkohol und Petroläther. — $C_{20}H_{28}N_2 + 2\,HCl$. Krystalle (aus alkoh. Salzsäure). F: ca. 258° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

α.ϑ-Bis-acetylanilino-octan, N.N'-Diphenyl-N.N-diacetyl-oktamethylendiamin $C_{24}H_{32}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_8 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Man kocht N.N'-Diphenyl-oktamethylendiamin mit Acetanhydrid (LE SUEUR, *Soc.* **103**, 1121). — Tafeln (aus Petroläther). F: 86—87°. Schwer löslich in Petroläther, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln.

N.N'-Dibenzolsulfonyl-N.N'-diphenyl-oktamethylendiamin $C_{32}H_{36}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot N(O_2S \cdot C_6H_5) \cdot [CH_2]_8 \cdot N(O_2S \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von N.N'-Diphenyl-oktamethylendiamin mit Benzolsulfochlorid und Pyridin auf 100° (LE SUEUR, *Soc.* **103**, 1121). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121—122°. Unlöslich in Äther und Petroläther, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton.

Kupplungsprodukte aus Anilin und acyclischen Oxo-aminen.

1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-anil-hydroxymethylat $C_{19}H_{22}ON_2 = (HO)(CH_3)(C_6H_5)N{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. — Chlorid $C_{19}H_{21}N_2Cl$ *(S. 555)*. Liefert beim Erhitzen mit Tetrahydrochinolin, Alkohol und 20%iger Salzsäure einen in roten Nadeln krystallisierenden Farbstoff, der Baumwolle orange färbt (BAYER & Co., D.R.P. 216991; *C.* **1910 I**, 313; *Frdl.* **9**, 286). Bei der analogen Reaktion mit 1 Mol 2-Methylindolin erhält man einen scharlachroten Farbstoff. — Bromid $C_{19}H_{21}N_2Br$ *(S. 555)*.

Absorptionsspektrum in Alkohol: König, Becker, *J. pr.* [2] **85**, 357. Färbt tannierte Baumwolle orangegelb (K., B., *J. pr.* [2] **85**, 372).

1-Äthylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-anil-hydroxyäthylat $C_{21}H_{26}ON_2$ = (HO)(C_2H_5)(C_6H_5)N:CH·CH:CH·CH:CH·N(C_2H_5)·C_6H_5. — Bromid $C_{21}H_{25}N_2Br$. *B.* Aus Äthylanilin, Pyridin und Bromcyan (König, Becker, *J. pr.* [2] **85**, 374). Rote Nadeln mit 1 H_2O (aus Essigester). F: 91°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 357. Färbt tannierte Baumwolle gelb.

1-Propylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-anil-hydroxypropylat $C_{23}H_{30}ON_2$ = (HO)(C_2H_5·CH_2)(C_6H_5)N:CH·CH:CH·CH:CH·N(CH_2·C_2H_5)·C_6H_5. — Bromid $C_{23}H_{29}N_2Br$. *B.* Aus Propylanilin, Pyridin und Bromcyan (König, Becker, *J. pr.* [2] **85**, 375). Dunkelrote Nadeln (aus Aceton + Äther). F: 110°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 357. Färbt tannierte Baumwolle orange.

1-Isopropylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-anil-hydroxyisopropylat $C_{23}H_{30}ON_2$ = (HO)[(CH_3)$_2$CH](C_6H_5)N:CH·CH:CH·CH:CH·N(C_6H_5)·CH(CH_3)$_2$. — Bromid $C_{23}H_{29}N_2Br$. *B.* Aus Isopropylanilin, Pyridin und Bromcyan (König, Becker, *J. pr.* [2] **85**, 376). Zähflüssiges Harz. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 357. Färbt tannierte Baumwolle gelb.

1-Allylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-anil-hydroxyallylat $C_{23}H_{26}ON_2$ = (HO)(CH_2:CH·CH_2)(C_6H_5)N:CH·CH:CH·CH:CH·N(CH_2·CH:CH_2)·C_6H_5. — Bromid $C_{23}H_{25}N_2Br$. *B.* Aus Allylanilin, Pyridin und Bromcyan (König, Becker, *J. pr.* [2] **85**, 376). Rote Blättchen mit 1 H_2O (aus Aceton). F: 56°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 357. Färbt tannierte Baumwolle orange.

Kupplungsprodukte aus Anilin und acyclischen Amino-carbonsäuren.

Aminoessigsäure-anilid, Glycinanilid $C_8H_{10}ON_2$ = C_6H_5·NH·CO·CH_2·NH_2 *(S. 555). Darst.* Die Darstellung durch Erwärmen von Chloracetanilid mit alkoh. Ammoniak auf 50—60° erfolgt am besten im Autoklaven (Dubsky, Gränacher, *B.* **50**, 1703). — Nadeln mit 2 H_2O (aus Wasser). F: 62°.

Chloracetaminoessigsäure-anilid, Chloracetyl-glycinanilid $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl$ = C_6H_5·NH·CO·CH_2·NH·CO·CH_2Cl. *B.* Aus Chloracetyl-glycinazid und Anilin in Äther (Curtius, Callan, *B.* **43**, 2461). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171°. Leicht löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther und Wasser.

Bromacetaminoessigsäure-anilid, Bromacetyl-glycinanilid $C_{10}H_{11}O_2N_2Br$ = C_6H_5·NH·CO·CH_2·NH·CO·CH_2Br. *B.* Aus Bromacetyl-glycinazid und Anilin in Äther (Curtius, Callan, *B.* **43**, 2463). Aus Glycinanilid und Bromacetylbromid in Benzol unter Kühlung (Dubsky, Gränacher, *B.* **50**, 1704). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Alkohol + Äther). F: 170—172° (Zers.) (D., Gr.), 161—162° (C., C.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Benzol (D., Gr.).

4-Brom-benzaminoessigsäure-anilid, 4-Brom-hippursäure-anilid $C_{15}H_{13}O_2N_2Br$ = C_6H_5·NH·CO·CH_2·NH·CO·C_6H_4Br. *B.* Aus 4-Brom-hippursäureazid und Anilin in Benzol in der Kälte (Curtius, *J. pr.* [2] **89**, 506). — Blättchen (aus Alkohol). F: 233°.

3-Nitro-benzaminoessigsäure-anilid, 3-Nitro-hippursäure-anilid $C_{15}H_{13}O_4N_3$ = C_6H_5·NH·CO·CH_2·NH·CO·C_6H_4·NO_2. *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-hippursäure oder 3-Nitro-hippursäureazid mit Anilin oder beim Behandeln von 3-Nitro-hippursäureazid mit Anilin in kaltem Benzol (Curtius, *J. pr.* [2] **89**, 493). — Krystalle (aus Alkohol). F: 233—234°. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht löslich in Eisessig, heißem Alkohol und Aceton.

Iminodiessigsäure-dianilid, Diglykolamidsäure-dianilid $C_{16}H_{17}O_2N_3$ = (C_6H_5·NH·CO·CH_2)$_2$NH *(S. 556). B.* Beim Erhitzen von Iminodiessigsäuredimethylester-hydrochlorid mit Anilin auf 150—160°, neben 2.5-Dioxo-piperazin-diessigsäure-(1.4)-dianilid (Dubsky, Gränacher, *B.* **50**, 1697). — Blättchen (aus Wasser). F: 138—139° (unkorr.). — Beim Erhitzen auf 220° unter ca. 15 mm Druck sublimieren Nadeln, die bei ca. 180° schmelzen. Liefert beim Auflösen in wasserfreier Salpetersäure unter Kühlung mit einer Kältemischung [N-Nitro-iminodiessigsäure]-bis-[2.4-dinitro-anilid](?). — $C_{16}H_{17}O_2N_3$ + HCl. Blättchen. Beginnt bei 230° zu sintern; F: 242° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser. Schwer löslich in Salzsäure und Kochsalz-Lösung. Verliert beim Aufbewahren an der Luft etwas Chlorwasserstoff. — $C_{16}H_{17}O_2N_3$ + HNO_3. Nadeln (aus Wasser). F: 182—183°. Leicht löslich in Wasser. Verliert beim Aufbewahren an der Luft eine geringe Menge Salpetersäure.

Phenyliminodiessigsäure-monoanilid $C_{16}H_{16}O_3N_2$ = C_6H_5·NH·CO·CH_2·N(C_6H_5)·CH_2·CO_2H *(S. 556).* F: 215° (Dubsky, *B.* **52**, 229).

Acetyliminodiessigsäure-dianilid, Acetyldiglykolamidsäure-dianilid $C_{18}H_{19}O_3N_3$ = (C_6H_5·NH·CO·CH_2)$_2$N·CO·CH_3. *B.* Man erhitzt Iminodiessigsäure-dianilid mit Essigsäureanhydrid bis zum Sieden (Dubsky, Gränacher, *B.* **50**, 1699). — Nadeln (aus

Essigsäureanhydrid). F: 223—224° unter Braunfärbung. Leicht löslich in heißem Essigsäureanhydrid, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Triglykolamidsäure-diamid-anilid $C_{12}H_{16}O_3N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Aufbewahren von Glycinanilid mit 1 Mol Bromacetamid bei Zimmertemperatur (DUBSKY, GRÄNACHER, *B.* **50**, 1704). — Plättchen (aus Wasser). F: 227° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. — Die Salze werden durch Wasser zerlegt. — $C_{12}H_{16}O_3N_4 + HCl$. Amorph. Schmilzt unscharf bei 200—202°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Triglykolamidsäure-amid-dianilid $C_{18}H_{20}O_3N_4 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Schmelzen von Diglykolamidsäure-dianilid mit 1 Mol Bromacetamid (DUBSKY, GRÄNACHER, *B.* **50**, 1709). — Nadeln (aus Wasser). F: 165°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser.

Triglykolamidsäure-trianilid $C_{24}H_{24}O_3N_4 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)_3N$. *B.* Aus Triglykolamidsäuretriazid und Anilin in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **96**, 235). — Krystalle (aus Aceton). F: 237—238° unter Braunfärbung.

Nitrosoiminodiessigsäure-dianilid, Nitrosodiglykolamidsäure-dianilid $C_{16}H_{16}O_3N_4 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2)_2N\cdot NO$. *B.* Aus Nitrosodiglykolamidsäure-diazid und Anilin in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **96**, 227). — Nadeln (aus Aceton). F: 224—225°. Schwer löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther.

α-Benzamino-propionsäure-anilid, [N-Benzoyl-dl-alanin]-anilid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 558)*. *B.* {Aus 5-Oxo-4-methyl-2-phenyl-4.5-dihydro-oxazol ... (MOHR, STROSCHEIN, *B.* **42**, 2521}; M., *J. pr.* [2] **81**, 483). Beim Kochen von Benzoyl-dl-alanin-äthylester mit Anilin (M., *J. pr.* [2] **81**, 485). Aus Benzoyl-dl-alanylchlorid und Anilin in Äther (M., *J. pr.* [2] **81**, 492). — Nadeln oder Tafeln (aus Tetrachlorkohlenstoff, Benzol oder verd. Alkohol). F: 176—176,5°; zersetzt sich bei 290°. 1 g löst sich in 32 cm³ siedendem 50%igem Alkohol, in 24 cm³ siedendem Benzol und in 120 cm³ siedendem Tetrachlorkohlenstoff.

γ.δ-Bis-benzamino-allylessigsäure-anilid $C_{25}H_{23}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5):CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Imidazol-[β-propionsäure]-(4)-anilid durch Behandeln mit Benzoylchlorid und Kalilauge (WINDAUS, *B.* **43**, 499). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 197°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, schwer in siedendem Chloroform, Benzol und Äther, unlöslich in Petroläther und Wasser.

Inakt. α.α'-Dianilino-bernsteinsäurediäthylester $C_{20}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 561)*. F: 149° (LE SUEUR, HAAS, *Soc.* **97**, 179).

α.α'-Dianilino-azelainsäure $C_{21}H_{26}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot [CH_2]_5\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot C_6H_5$. Man erhitzt α.α'-Dibrom-azelainsäurediäthylester mit Anilin auf 100° und verseift den erhaltenen Ester durch Kochen mit 25%iger alkoh. Kalilauge (LE SUEUR, *Soc.* **103**, 1124). — Krystalle (aus Alkohol). F: 192—194°. Unlöslich in Petroläther, Essigester und Aceton in der Kälte, schwer löslich in siedendem Alkohol. Leicht löslich in verd. Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen unter 20 mm Druck N.N'-Diphenyl-heptamethylendiamin.

α.α'-Dianilino-sebacinsäure $C_{22}H_{28}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot [CH_2]_6\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Der Dimethylester bezw. Diäthylester entsteht beim Erhitzen von α.α'-Dibrom-sebacinsäuredimethylester (bezw. -diäthylester) mit Anilin auf 100°; man verseift den Ester durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (LE SUEUR, HAAS, *Soc.* **97**, 180). — Nadeln (aus Isoamylalkohol). F: 210—213° (Zers.) (LE S., H.). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Petroläther, Benzol und Essigester, schwer löslich in siedendem Isoamylalkohol (LE S., H.). — Liefert beim Erhitzen unter 25—30 mm Druck N.N'-Diphenyl-oktamethylendiamin (LE S., *Soc.* **103**, 1120). — $Ag_2C_{22}H_{26}O_4N_2$. Weißer Niederschlag (LE S., H.).

Dimethylester $C_{24}H_{32}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot [CH_2]_6\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Nadeln (aus Alkohol). F: 133—136° (LE SUEUR, HAAS, *Soc.* **97**, 181). Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform.

Diäthylester $C_{26}H_{36}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot [CH_2]_6\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Krystalle (aus Alkohol). F: 119,5—120,5° (LE SUEUR, HAAS, *Soc.* **97**, 180). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Alkohol und Petroläther, leicht in Benzol, Chloroform und Aceton.

β.β-Dianilino-α-carbäthoxyamino-acrylsäurenitril $C_{18}H_{18}O_2N_4 = (C_6H_5\cdot NH)_2C:C(CN)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von β.β-Dichlor-α-carbäthoxyamino-acrylsäurenitril (Ergw. Bd. III/IV, S. 221) mit Anilin (DIELS, GUKASSIANZ,

B. **43**, 3317). — Krystalle (aus Methanol). F: 166—167° (korr.). Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Äther, leicht in Benzol, Alkohol, Chloroform, Aceton und Essigester.

Kupplungsprodukte aus Anilin und anorganischen Säuren.

a) Kupplungsprodukte aus Anilin und HOCl.

N-Chlor-acetanilid $C_8H_8ONCl = C_6H_5 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 562).* Kinetik der Umlagerung von N-Chlor-acetanilid in 4-Chlor-acetanilid in Salzsäure bei 0° bis 30°, in Wasser, verd. Schwefelsäure, Essigsäure, Trichloressigsäure und Oxalsäure bei 60°: RIVETT, *Ph. Ch.* **82**, 201; vgl. a. ORTON, *Chem. N.* **106**, 237. Beschleunigung dieser Umlagerung in salzsaurer Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure und von Neutralsalzen, besonders Ammoniumchlorid: R., *Ph. Ch.* **85**, 113.

N.N-Dichlor-anilin, Phenyldichloramin $C_6H_5NCl_2 = C_6H_5 \cdot NCl_2$. *B.* Durch Einw. von unterchloriger Säure auf Anilin in Äther bei —15° bis —20° (GOLDSCHMIDT, *B.* **46**, 2731). — Gelbrotes Öl. Ist bei —40° beständig, verpufft bei etwas höherer Temperatur. Ist in äther. Lösung bei 0° im Dunkeln ziemlich beständig. — Explodiert bei Berührung mit konz. Schwefelsäure. Geht in äther. Lösung allmählich, rasch bei Gegenwart von Chlorwasserstoff in 2.4-Dichlor-anilin und 2.4.6-Trichlor-anilin über. Bei Einw. von Kupferpulver, Natriumhydroxyd, alkoh. Ammoniak, Natriumthiosulfat, wäßrig-alkoholischer Kaliumjodid-Lösung oder Anilin entstehen Chinon-imid-anil und Azobenzol. Setzt in saurer Lösung aus Kaliumjodid 2 Atome Jod in Freiheit.

b) Kupplungsprodukte aus Anilin und schwefliger Säure.

(Vgl. die Vorbemerkung im *Hptw. Bd. XII, S. 564*).

Benzolsulfonsäure-anilid, Benzolsulfanilid $C_{12}H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 565).* Krystallographisches: ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2002; vgl. a. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 75.

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid $C_{12}H_{10}O_2NBrS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$ *(S. 566).* Monoklin prismatisch (MUMMERY, *C.* **1914** II, 1188).

5-Chlor-2-brom-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid $C_{12}H_9O_2NClBrS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3ClBr$. Prismen (aus Aceton). Monoklin prismatisch (COLGATE, RODD, *Soc.* **97**, 1592; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 75). F: 164°.

6-Chlor-3-brom-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid $C_{12}H_9O_2NClBrS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3ClBr$. Ist dimorph. Krystallisiert aus Aceton in der labilen Form, die sich bald in die stabile Form umlagert; bei Gegenwart einer geringen Menge Anilin erhält man aus Aceton Krystalle der stabilen Form; diese ist monoklin prismatisch (COLGATE, RODD, *Soc.* **97**, 1594; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 76). Beide Formen schmelzen bei 138°.

4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid $C_{12}H_{10}O_2NIS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4I$ *(S. 566).* F: 143° (ZINCKE, JÖRG, *B.* **43**, 3450).

5-Chlor-2-jod-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid $C_{12}H_9O_2NClIS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3ClI$. Krystalle (aus Aceton). Monoklin prismatisch (COLGATE, RODD, *Soc.* **97**, 1602; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 77). F: 168°.

5-Brom-2-jod-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid $C_{12}H_9O_2NBrIS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3BrI$. Krystalle (aus Aceton). Monoklin prismatisch (COLGATE, RODD, *Soc.* **97**, 1603; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 77). F: 150°.

2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid $C_{12}H_{10}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und Anilin (ULLMANN, GROSS, *B.* **43**, 2700). — F: 115°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Aceton, löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. — Bei Reduktion mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure entsteht 2-Amino-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid.

p-Toluolsulfonsäure-anilid, p-Toluolsulfanilid $C_{13}H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 567).* Ist dimorph; triklin pinakoidal (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] **47**, 369; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 81) und monoklin prismatisch (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2000; vgl. *Gr.*). — Beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid im Einschlußrohr auf 80° erhält man Anilin und Thio-p-kresol (E. FISCHER, *B.* **48**, 97).

3-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-anilid $C_{13}H_{12}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 129° (ZINCKE, RÖSE, *A.* **406**, 135).

m-Xylol-sulfonsäure-(5)-anilid $C_{14}H_{15}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). Monoklin. F: 119° (ARMSTRONG, WILSON, *Chem. N.* **83**, 46).

3-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-anilid $C_{14}H_{14}O_4N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid und Anilin in Tetrachlorkohlenstoff (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* **36**, 1254). — Schwach bläuliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 181,5—182,5°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

5-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-anilid $C_{14}H_{14}O_4N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid und Anilin in Tetrachlorkohlenstoff (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* **36**, 1256). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 130,5—131°.

6-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-anilid $C_{14}H_{14}O_4N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid und Anilin in Tetrachlorkohlenstoff (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* **36**, 1252). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 143—144°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser.

1-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2)-anilid $C_{16}H_{12}O_2NClS = C_{10}H_6Cl\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid beim Erwärmen mit Anilin (ZINCKE, EISMAYER, *B.* **51**, 757). — Krystalle (aus Benzol). F: 171—172°.

Phenanthren-sulfonsäure-(2)-anilid $C_{20}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{14}H_9$. *B.* Beim Kochen von Phenanthren-sulfonsäure-(2)-chlorid mit Anilin (SANDQVIST, *A.* **379**, 87). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157—158°.

9-Chlor-phenanthren-sulfonsäure-(3)-anilid $C_{20}H_{14}O_2NClS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{14}H_8Cl$. Zur Konstitution vgl. SANDQVIST, *B.* **53**, 168. — *B.* Beim Kochen von 9-Chlor-phenanthren-sulfonsäure-(3)-chlorid mit Anilin (S., *C.* **1918** II, 1031; *A.* **417**, 29). — Schwach graue Krystallmasse (aus Benzol). F: 197—198°.

9-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3)-anilid $C_{20}H_{14}O_2NBrS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{14}H_8Br$. Zur Konstitution vgl. SANDQVIST, *B.* **53**, 168. — *B.* Beim Kochen von 9-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3)-chlorid mit Anilin (S., *A.* **398**, 135). — Blätter oder Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). Ist dimorph. Schmilzt manchmal bei 185,5—186°, manchmal bei 193°.

10-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3)-anilid $C_{20}H_{14}O_2NBrS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{14}H_8Br$. Zur Konstitution vgl. SANDQVIST, *B.* **53**, 168. — *B.* Aus 10-Brom-phenanthren-sulfonsäure-(3)-chlorid und Anilin (S., *C.* **1918** II, 1031; *A.* **417**, 14). — Nadeln oder Blätter (aus Benzol + Alkohol). Schmilzt bei 211°, bei wiederholtem Schmelzen zuweilen bei 207°. Schwer löslich in Benzol.

1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(2)-anilid, o-Phenolsulfonsäure-anilid $C_{12}H_{11}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 1-Acetoxy-benzol-sulfonsäure-(2)-anilid mit alkoh. Kalilauge (ANSCHÜTZ, *A.* **415**, 68). Entsteht als Nebenprodukt beim Behandeln von 2-Amino-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid in Essigsäure + Salzsäure mit Natriumnitrit auf dem Wasserbad (ULLMANN, GROSS, *B.* **43**, 2701). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 123° (U., GR.), 126,5—127,5° (A.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in heißem Wasser (A.). — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine violette Färbung (A.).

1-Acetoxy-benzol-sulfonsäure-(2)-anilid $C_{14}H_{13}O_4NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Acetoxy-benzol-sulfonsäure-(2)-chlorid und Anilin in Äther (ANSCHÜTZ, *A.* **415**, 71). — Krystalle (aus Alkohol). F: 106—107°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin.

2-Methoxy-diphenylsulfon-sulfonsäure-(2')-anilid $C_{19}H_{17}O_5NS_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methoxy-diphenylsulfon-sulfonsäure-(2')-chlorid mit Anilin (FRIES, VOGT, *A.* **381**, 337). — Krystalle (aus Eisessig). F: 193°.

2-Äthoxy-diphenylsulfon-sulfonsäure-(2')-anilid $C_{20}H_{19}O_5NS_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 2-Äthoxy-diphenylsulfon-sulfonsäure-(2')-chlorid oder -bromid mit Anilin (FRIES, VOGT, *A.* **381**, 335). — Prismen (aus Eisessig). F: 204°. Löslich in heißer Natronlauge.

1-[Carbäthoxy-oxy]-benzol-sulfonsäure-(3)-anilid $C_{15}H_{15}O_5NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 1-[Carbäthoxy-oxy]-benzol-sulfonsäure-(3)-chlorid mit Anilin (ZINCKE, EBEL, *B.* **47**, 926). — Prismen (aus Eisessig). F: 89—90°.

1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(4)-anilid $C_{12}H_{11}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Acetoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-anilid mit alkoh. Kalilauge (ANSCHÜTZ, MOLINEUS, *A.* **415**, 58) oder von 1-[Carbäthoxy-oxy]-benzol-sulfonsäure-(4)-anilid mit Natronlauge (ZINCKE, EBEL, *B.* **47**, 1103). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 141° (Z., E.), 137—138° (A., M.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol (A., M.; Z., E.).

1-Acetoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-anilid $C_{14}H_{13}O_4NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Acetoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid und Anilin in Äther (ANSCHÜTZ,

MOLINEUS, *A.* **415**, 57). — Krystalle (aus Alkohol). F: 126—127°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Äther.

1-[Carbäthoxy-oxy]-benzol-sulfonsäure-(4)-anilid $C_{15}H_{15}O_5NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 1-[Carbäthoxy-oxy]-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid mit Anilin (ZINCKE, EBEL, *B.* **47**, 1103). — Tafeln (aus Alkohol). F: 102°. Löslich in Äther und Eisessig, schwerer in Alkohol.

3-Brom-2-oxy-toluol-sulfonsäure-(5)-anilid $C_{13}H_{12}O_3NBrS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_2Br(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Brom-2-oxy-toluol-sulfonsäure-(5)-chlorid und Anilin (ZINCKE, BRUNE, *B.* **44**, 188). — Krystalle. F: 165—166°.

4-[Carbäthoxy-oxy]-toluol-sulfonsäure-(3)-anilid $C_{16}H_{17}O_5NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-[Carbäthoxy-oxy]-toluol-sulfonsäure-(3)-chlorid und Anilin (ZINCKE, ARNOLD, *B.* **50**, 119). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126°.

1-Acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(2)-anilid $C_{18}H_{15}O_4NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid und Anilin in Benzol unter Kühlung (ANSCHÜTZ, *A.* **415**, 93). — Krystalle (aus Benzol). F: 157,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)-anilid $C_{16}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Beim Verseifen von 1-[Carbäthoxy-oxy]-naphthalin-sulfonsäure-(4)-anilid mit alkoh. Natronlauge (ZINCKE, RUPPERSBERG, *B.* **48**, 123). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 199° bis 200°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol und Benzin.

[1-Carbäthoxy-oxy]-naphthalin-sulfonsäure-(4)-anilid $C_{19}H_{17}O_5NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 1-[Carbäthoxy-oxy]-naphthalin-sulfonsäure-(4)-chlorid mit Anilin (ZINCKE, RUPPERSBERG, *B.* **48**, 123). — Krystalle (aus Alkohol). F: 149°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol, schwer löslich in Benzin.

1-[Carbäthoxy-oxy]-naphthalin-sulfonsäure-(5)-anilid $C_{19}H_{17}O_5NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 1-[Carbäthoxy-oxy]-naphthalin-sulfonsäure-(5)-chlorid mit Eisessig und Anilin (RENNERT, *B.* **48**, 462). — Blättchen (aus Alkohol). F: 129°. Leicht löslich in Eisessig, wenig löslich in Benzin.

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)-anilid $C_{16}H_{13}O_3NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Durch Verseifung von 2-[Carbäthoxy-oxy]-naphthalin-sulfonsäure-(6)-anilid mit Alkali (ZINCKE, DERESER, *B.* **51**, 355 Anm.). Man behandelt 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1)-sulfochlorid-(6) mit Anilin in Wasser und erhitzt die entstandene freie Säure oder ihr Natriumsalz (BAYER & Co., D. R. P. 278091; *C.* **1914** II, 965; *Frdl.* **12**, 178). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus verd. Alkohol); F: 105° (POLLAK, BLUMENSTOCK-HALWARD, *M.* **49**, 210; vgl. Z., D.). Nadeln (aus verd. Alkohol, Benzol oder Essigsäure); F: 161° (P., BL.-H.; B. & Co.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol und heißem Wasser; leicht löslich in Natronlauge, unlöslich in Soda-Lösung (B. & Co.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 274082; *C.* **1914** I, 1983; *Frdl.* **12**, 325.

2-[Carbäthoxy-oxy]-naphthalin-sulfonsäure-(6)-anilid $C_{19}H_{17}O_5NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2-[Carbäthoxy-oxy]-naphthalin-sulfonsäure-(6)-chlorid mit Anilin (ZINCKE, DERESER, *B.* **51**, 355). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin.

Methandisulfonsäure-dianilid, Methionsäure-dianilid $C_{13}H_{14}O_4N_2S_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2)_2CH_2$ *(S. 570)*. Vgl. a. SCHROETER, *A.* **418**, 218.

Anthrachinon-sulfonsäure-(1)-anilid $C_{20}H_{13}O_4NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus Anthrachinon-sulfonsäure-(1)-chlorid und Anilin auf dem Wasserbad (ULLMANN, KERTÉSZ, *B.* **52**, 551). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). F: 216° (korr.). Unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin, löslich in siedendem Benzol und siedendem Eisessig. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Wird beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure verseift.

1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(4)-anilid $C_{20}H_{13}O_5NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{14}H_6O_2\cdot OH$. *B.* Aus 1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(4)-chlorid und Anilin in Eisessig (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **52**, 2189). — Gelbe, essigsäurehaltige Nadeln (aus Eisessig). Verliert die Essigsäure beim Waschen mit Alkohol. F: 199°.

4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6)-dianilid $C_{20}H_{17}O_5N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Neben 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6)-phenylimid aus 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6)-dichlorid vom Schmelzpunkt 134° (S. 103) und Anilin in heißem Tetrachlorkohlenstoff (KARSLAKE, BOND, *Am. Soc.* **38**, 1344). Neben dem asymm. Dianilid der 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6) (Syst.

No. 2742) aus 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6)-dichlorid vom Schmelzpunkt 83° (S. 103) und Anilin in heißem Tetrachlorkohlenstoff (K., B.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 195°. — Beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid entsteht die Verbindung $(O_2N)(CH_3)C_6H_2<\begin{matrix}C{=}N\cdot C_6H_5\\ SO_2\end{matrix}>N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4278).

2-Oxy-benzoesäure-sulfanilid-(5), Salicylsäure-sulfanilid-(5) $C_{13}H_{11}O_5NS = C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Salicylsäure-sulfochlorid-(5), Anilin und Natriumacetat in Wasser bei 40—50° (BAYER & Co., D. R. P. 276331; *C.* **1914** II, 280; *Frdl.* **12**, 173). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 218—220° (Zers.).

m-Benzoldisulfonsäure-dianilid, m-Benzoldisulfanilid $C_{18}H_{16}O_4N_2S_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2)_2C_6H_4$ *(S. 573).* Monoklin prismatisch (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2000; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 281). F: 148° (ZINCKE, KRÜGER, *B.* **45**, 3471 Anm.).

p-Benzoldisulfonsäure-dianilid, p-Benzoldisulfanilid $C_{18}H_{16}O_4N_2S_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot SO_2)_2C_6H_4$ *(S. 573).* Monoklin prismatisch (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2000; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 281).

Benzolsulfonsäuremethylanilid $C_{13}H_{13}O_2NS = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ *(S. 575).* Krystallographisches: ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2000.

2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-methylanilid $C_{13}H_{12}O_4N_2S = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid und Dimethylsulfat in Kalilauge (ULLMANN, GROSS, *B.* **43**, 2702). — F: 73°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin.

p-Toluolsulfonsäure-methylanilid $C_{14}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 575).* Einw. von ca. 80%iger Schwefelsäure: WITT, UERMÉNYI, *B.* **46**, 302; vgl. HALBERKANN, *B.* **55**, 3077.

Methandisulfonsäure-bis-methylanilid, Methionsäure-bis-methylanilid $C_{15}H_{18}O_4N_2S_2 = [C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot SO_2]_2CH_2$ *(S. 575).* Vgl. a. SCHROETER, *A.* **418**, 220.

Anthrachinon-sulfonsäure-(1)-methylanilid $C_{21}H_{15}O_4NS = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus Anthrachinon-sulfonsäure-(1)-chlorid und Methylanilin auf dem Wasserbad (ULLMANN, KERTÉSZ, *B.* **52**, 551). — Gelbliche Blättchen. F: 205°. Zersetzt sich bei 240°.

p-Toluolsulfonsäure-äthylanilid $C_{15}H_{17}O_2NS = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 576).* Einw. von konz. Schwefelsäure: WITT, UERMÉNYI, *B.* **46**, 302; vgl. HALBERKANN, *B.* **55**, 3077, 3084.

Chlormethansulfonsäureäthylanilid $C_9H_{12}O_2NClS = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von Chlormethionsäure-bis-äthylanilid mit Kaliumacetat und Eisessig im Einschlußrohr auf 180—200° (SCHROETER, *A.* **418**, 245). — Krystalle (aus Alkohol). F: 123—125°.

Methandisulfonsäure-anilid-äthylanilid, Methionsäure-anilid-äthylanilid $C_{15}H_{18}O_4N_2S_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 576).* Krystalle (aus Alkohol). F: 168° (SCHROETER, *A.* **418**, 221). Löslich in Alkali.

Methandisulfonsäure-bis-äthylanilid, Methionsäure-bis-äthylanilid $C_{17}H_{22}O_4N_2S_2 = [C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2]_2CH_2$ *(S. 576).* Gibt beim Erhitzen mit 15%iger Salzsäure auf 170° Methionsäure und Äthylanilin (SCHROETER, *A.* **418**, 220). Beim Behandeln der Natriumverbindung mit einer Lösung von Chlor, Brom oder Jod in Benzol + Tetrachlorkohlenstoff bezw. Benzol + Äther erhält man Chlor-, Brom- bezw. Jodmethionsäure-bis-äthylanilid (SCHR., *A.* **418**, 243, 244).

Methylmethionsäure-bis-äthylanilid $C_{18}H_{24}O_4N_2S_2 = [C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2]_2CH\cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Methionsäure-bis-äthylanilids und Methyljodid oder Methylnitrat in warmem Benzol (SCHROETER, *A.* **418**, 228). — Prismen (aus Alkohol). F: 150°.

Äthylmethionsäure-bis-äthylanilid $C_{19}H_{26}O_4N_2S_2 = [C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2]_2CH\cdot C_2H_5$ *(S. 576).* Vgl. a. SCHROETER, *A.* **418**, 230.

Dimethylmethionsäure-bis-äthylanilid $C_{19}H_{26}O_4N_2S_2 = [C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2]_2C(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen der Kaliumverbindung des Methylmethionsäure-bis-äthylanilids mit Methyljodid in Benzol (SCHROETER, *A.* **418**, 233). — Krystalle (aus Alkohol). F: 130—132°. — Beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Autoklaven auf 150—160° entsteht das

Natriumsalz der Methoxy-isopropylsulfonsäure [$(CH_3)_2C(O\cdot CH_3)\cdot SO_3H$] (RASCHIG, PRAHL, *A.* **448**, 281; *B.* **61**, 179; vgl. SCHR., *A.* **418**, 248).

[$\beta.\gamma$ - Dibrom - propyl] - methionsäure - bis - äthylanilid $C_{20}H_{26}O_4N_2Br_2S_2 = [C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2]_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Allylmethionsäure-bis-äthylanilid und 1 Mol Brom in Benzol im Sonnenlicht (SCHROETER, *A.* **418**, 232). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 103—106°.

Methyl - äthyl - methionsäure-bis-äthylanilid $C_{20}H_{28}O_4N_2S_2 = [C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2]_2 C(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen der Kaliumverbindung des Äthylmethionsäure-bis-äthylanilids mit Methyljodid in Benzol (SCHROETER, *A.* **418**, 234). — Krystalle (aus Alkohol). F: 114—116°.

Methyl - [$\beta.\gamma$ - dibrom - propyl] - methionsäure - bis - äthylanilid $C_{21}H_{28}O_4N_2Br_2S_2 = [C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2]_2C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Methyl-allyl-methionsäure-bis-äthylanilid und 1 Mol Brom in Chloroform im Sonnenlicht (SCHROETER, *A.* **418**, 234). — Blättchen (aus Alkohol). F: 100—102°.

Allylmethionsäure - bis - äthylanilid $C_{20}H_{26}O_4N_2S_2 = [C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2]_2CH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Kochen der Kaliumverbindung des Methionsäure-bis-äthylanilids mit Allylbromid in Benzol (SCHROETER, *A.* **418**, 231). — Prismen (aus Alkohol). F: 120—121°. — Beim Erhitzen mit gleichen Teilen 30%iger Salzsäure und Eisessig im Einschlußrohr auf 190° entsteht Allylmethionsäure.

Methyl - allyl - methionsäure - bis-äthylanilid $C_{21}H_{28}O_4N_2S_2 = [C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2]_2 C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Allylmethionsäure-bis-äthylanilids und Methyljodid in Benzol (SCHROETER, *A.* **418**, 234). — Krystalle (aus Alkohol). F: 107°.

Benzylmethionsäure-bis-äthylanilid $C_{24}H_{28}O_4N_2S_2 = [C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2]_2CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen der Kaliumverbindung des Methionsäure-bis-äthylanilids mit Benzylchlorid in Benzol im Einschlußrohr auf 160° (SCHROETER, *A.* **418**, 232). — Prismen (aus Alkohol). F: 104—106°.

[4 - Nitro - benzyl] - methionsäure - bis - äthylanilid $C_{24}H_{27}O_6N_3S_2 = [C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2]_2CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen der Kaliumverbindung des Methionsäure-bis-äthylanilids mit p-Nitro-benzylchlorid in Benzol (SCHROETER, *A.* **418**, 233). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 100—105°.

Methyl - benzyl - methionsäure - bis - äthylanilid $C_{25}H_{30}O_4N_2S_2 = [C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2]_2C(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Benzylmethionsäure-bis-äthylanilids und Methyljodid in Benzol (SCHROETER, *A.* **418**, 235). — Krystalle (aus Alkohol). F: 96,5—97°.

Acetaldehyddisulfonsäure - bis - äthylanilid, Formylmethionsäure - bis - äthylanilid $C_{18}H_{22}O_5N_2S_2 = [C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2]_2CH\cdot CHO$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Methionsäure-bis-äthylanilids und Ameisensäuremethylester in Benzol auf dem Wasserbad (SCHROETER, *A.* **418**, 236). — Nadeln (aus Alkohol). F: 113—114°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr wenig in Wasser. Verhält sich bei der Titration mit Natronlauge und Phenolphthalein wie eine einbasische Säure. — Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Einschlußrohr auf 100° erhält man Äthylanilin und Acetaldehydsulfonsäure (SCH., *A.* **418**, 253).

Acetylmethionsäure-bis-äthylanilid $C_{19}H_{24}O_5N_2S_2 = [C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2]_2CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Methionsäure-bis-äthylanilids und Acetylchlorid in Benzol (SCHROETER, *A.* **418**, 237). — Tafeln (aus Alkohol). F: 143—144°. Die Krystalle sind in Alkali kaum löslich. Die alkoh. Lösung gibt mit der äquivalenten Menge Natronlauge, Soda oder Ammoniak keinen Niederschlag; beim Ansäuern dieser mit Alkali versetzten Lösung fällt das Acetylmethionsäure-bis-äthylanilid zunächst als Öl aus.

Propionylmethionsäure-bis-äthylanilid $C_{20}H_{26}O_5N_2S_2 = [C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2]_2CH\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Methionsäure-bis-äthylanilids und Propionylchlorid in Benzol (SCHROETER, *A.* **418**, 238). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 129° bis 130°.

Benzoylmethionsäure - bis - äthylanilid $C_{24}H_{26}O_5N_2S_2 = [C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2]_2CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Methionsäure-bis-äthylanilids und Benzoylchlorid in Benzol (SCHROETER, *A.* **418**, 239). — Farblose, am Licht gelb werdende Krystalle (aus Alkohol). F: 118—119°. — Beim Behandeln mit Natrium und Alkohol entsteht Methionsäure-bis-äthylanilid (SCHR., *A.* **418**, 251). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Einschlußrohr auf 140—150° erhält man Acetophenon-ω-sulfonsäure (SCHR., *A.* **418**, 254).

[2 - Nitro - benzoyl] - methionsäure-bis-äthylanilid $C_{24}H_{25}O_7N_3S_2 = [C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2]_2CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Methionsäure-bis-äthylanilids

und 2-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (SCHROETER, *A.* **418**, 239). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 148—149°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Einschlußrohr auf 140° 2-Nitro-acetophenon-ω-sulfonsäure (SCHR., *A.* **418**, 255).

Acetylsalicoyl-methionsäure-bis-äthylanilid $C_{26}H_{28}O_7N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot SO_2]_2 CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Methionsäure-bis-äthylanilids und Acetylsalicylsäurechlorid in Benzol (SCHROETER, *A.* **418**, 241). — Krystalle (aus Eisessig). F: 152—153°. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Einschlußrohr auf 140° 2-Oxy-acetophenon-ω-sulfonsäure (SCHR., *A.* **418**, 255). Beim Erwärmen mit Natronlauge erhält man Methionsäure-bis-äthylanilid und Salicylsäure (SCHR., *A.* **418**, 251).

Chlormethionsäure-bis-äthylanilid $C_{17}H_{21}O_4N_2ClS_2 = [C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot SO_2]_2CHCl$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Methionsäure-bis-äthylanilids und Chlor in Benzol + Tetrachlorkohlenstoff (SCHROETER, *A.* **418**, 243). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97—98°. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumacetat und Eisessig im Einschlußrohr auf 180—200° Chlormethansulfonsäure-äthylanilid und N-Äthyl-acetanilid (SCHR., *A.* **418**, 245). Die Natriumverbindung gibt beim Behandeln mit Chlor in Benzol + Tetrachlorkohlenstoff Dichlormethionsäure-bis-äthylanilid.

Brommethionsäure-bis-äthylanilid $C_{17}H_{21}O_4N_2BrS_2 = [C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot SO_2]_2CHBr$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Methionsäure-bis-äthylanilids und Brom in Benzol + Tetrachlorkohlenstoff (SCHROETER, *A.* **418**, 243). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167—168°.

Jodmethionsäure-bis-äthylanilid $C_{17}H_{21}O_4N_2IS_2 = [C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot SO_2]_2CHI$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Methionsäure-bis-äthylanilids und Jod in Benzol + Äther (SCHROETER, *A.* **418**, 244). — Nadeln (aus Alkohol). Spaltet bei 150° Jod ab, zersetzt sich bei 170° völlig.

Dichlormethionsäure-bis-äthylanilid $C_{17}H_{20}O_4N_2Cl_2S_2 = [C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot SO_2]_2CCl_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Chlormethionsäure-bis-äthylanilids und Chlor in Tetrachlorkohlenstoff + Benzol (SCHROETER, *A.* **418**, 244). — Krystalle (aus Äther). F: 109° bis 110°.

Carbäthoxymethionsäure-bis-äthylanilid $C_{20}H_{26}O_6N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot SO_2]_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen der Natriumverbindung des Methionsäure-bis-äthylanilids mit Chlorameisensäureäthylester in Benzol (SCHROETER, *A.* **418**, 241). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 111—112°. — Geht beim Kochen mit alkoh. Natronlauge teilweise in Methionsäure-bis-äthylanilid über (SCHR., *A.* **418**, 252). Beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Bariumhydroxyd-Lösung und nachfolgenden Ansäuern mit Salzsäure entsteht ebenfalls Methionsäure-bis-äthylanilid.

Äthoxalylmethionsäure-bis-äthylanilid $C_{21}H_{26}O_7N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot SO_2]_2CH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Methionsäure-bis-äthylanilids und Äthoxalylchlorid in Benzol + Äther (SCHROETER, *A.* **418**, 242). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 103—105° (unter Grünfärbung). Das Natriumsalz wird aus seiner Lösung durch geringe Mengen Natronlauge ausgefällt. — Bei Einw. von wäßrig-alkoholischer Natronlauge erhält man Methionsäure-bis-äthylanilid und Oxalsäure (SCH., *A.* **418**, 252).

Methionsäure-bis-diphenylamid $C_{25}H_{22}O_4N_2S_2 = [(C_6H_5)_2N \cdot SO_2]_2CH_2$. *B.* Aus Methionsäurechlorid und Diphenylamin (SCHROETER, *A.* **418**, 222). — Prismen (aus Eisessig). F: 228°. Löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Äther. Scheidet sich aus der Lösung in heißer wäßrig-alkoholischer Lauge beim Erkalten unverändert ab.

1-Acetoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-[acetyl-anilid] $C_{16}H_{15}O_5NS = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(4)-anilid mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, EBEL, *B.* **47**, 1104). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152° bis 153°.

Methionsäure-bis-[acetyl-anilid] $C_{17}H_{18}O_6N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot SO_2]_2CH_2$. *B.* Beim Kochen von Methionsäuredianilid mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (SCHROETER, *A.* **418**, 219). — Krystalle (aus Essigsäureanhydrid). F: 196—197°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Natronlauge. — Beim Kochen mit starker Natronlauge erhält man Methionsäuredianilid.

Methionsäure-bis-[benzoyl-anilid] $C_{27}H_{22}O_6N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot SO_2]_2CH_2$. *B.* Beim Kochen der Natriumverbindung des Methionsäuredianilids mit Benzoylchlorid in Benzol (SCHROETER, *A.* **418**, 219). — Krystalle (aus Aceton). F: 204—205°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Wasser. — Gibt beim Kochen mit Natronlauge Methionsäuredianilid und Benzoesäure.

Methionsäure-bis-[carboxymethyl-anilid], Methionyl-bis-[N-phenyl-glycin] $C_{17}H_{18}O_8N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot SO_2]_2CH_2$. *B.* Beim Kochen des Diäthylesters (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHROETER, *A.* **418**, 217). — Krystalle mit 2 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 110—112°.

Diäthylester $C_{21}H_{26}O_8N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot SO_2]_2CH_2$. *B.* Aus Anilinoessigsäureäthylester und Methionsäuredichlorid in Chloroform (SCHROETER, *A.* **418**, 216). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 109—111°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Äther und Wasser, unlöslich in Petroläther; unlöslich in Alkalilauge. — Gibt in Benzol-Lösung mit Natrium oder Kalium Metallverbindungen, die durch Wasser hydrolysiert werden. Wird durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge zu Methionyl-bis-[N-phenyl-glycin] verseift.

α.α'-Bis-[benzolsulfonyl-anilino]-heptan, N.N'-Dibenzolsulfonyl-N.N'-diphenyl-heptamethylendiamin $C_{31}H_{34}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt N.N'-Diphenyl-heptamethylendiamin mit Benzolsulfochlorid und Pyridin auf dem Wasserbad (LE SUEUR, *Soc.* **103**, 1126). — Prismen (aus Alkohol). F: 96—97°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton.

N-Chlor-[4-chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid] $C_{12}H_9O_2NCl_2S = C_6H_5 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid und unterchloriger Säure in Chloroform (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1819). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 100°.

N-Chlor-[4-brom-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid] $C_{12}H_9O_2NClBrS = C_6H_5 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid und unterchloriger Säure in Chloroform (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1819). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 104°.

Thionylanilin $C_6H_5ONS = C_6H_5 \cdot N:SO$ *(S. 578).* Gibt mit p-Tolylmercaptan p.p-Ditolyltrisulfid, Anilin und andere Produkte (HOLMBERG, *B.* **43**, 226).

c) Kupplungsprodukte aus Anilin und Schwefelsäure.

Anilin-N-sulfonsäure, Phenylsulfamidsäure $C_6H_7O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_3H$ *(S. 578).* *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von Anilin mit einer Lösung von Kaliumfluorsulfonat in Wasser und etwas Alkohol (TRAUBE, BREHMER, *B.* **52**, 1292; vgl. a. T., D.R.P. 317668; *C.* **1920** II, 491; *Frdl.* **13**, 199). Das Anilinsalz entsteht aus Anilin und Thionylchlorid in feuchtem Äther unter Kühlung (WOHL, KOCH, *B.* **43**, 3297 Anm. 4). — Nadeln. F: 77—78° (W., K.)[1]). Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Benzol, schwer löslich in Chloroform und Ligroin, unlöslich in Äther und Petroläther (W., K.).

N.N'-Diphenyl-sulfamid, Sulfanilid $C_{12}H_{12}O_2N_2S = (C_6H_5 \cdot NH)_2SO_2$ *(S. 579).* *B.* Bei Einw. von Sulfurylchlorid auf überschüssiges Anilin in wasserfreiem Äther in der Kälte (WOHL, KOCH, *B.* **43**, 3295). — Nadeln (aus Wasser) oder Rhomboeder (aus Chloroform) von unangenehm beißendem Geschmack. F: 112°; zersetzt sich gegen 170°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in Essigsäure, sehr wenig in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther; siedendes Wasser löst ca. 0,6—0,8%; leicht löslich in konz. Schwefelsäure. Verhält sich bei der Titration mit Kalilauge und Phenolphthalein wie eine einbasische Säure. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform oder Benzol N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-sulfamid und N-[4-Brom-phenyl]-N'-[2.4-dibrom-phenyl]-sulfamid. Bei nacheinanderfolgender Umsetzung mit Natriumnitrit in saurer Lösung und β-Naphthol entsteht 1-Benzolazo-naphthol-(2). Beim Einleiten von Stickoxyden (aus As_2O_3 + HNO_3) in die äther. Lösung unter starker Kühlung erhält man N.N'-Dinitroso-N.N'-diphenyl-sulfamid; beim Behandeln mit Stickoxyden in alkoholisch-ätherischer Lösung entsteht Diazobenzolnitrat. Bei Einw. von Salpeterschwefelsäure unter Kühlung entsteht ein Gemisch von Nitro-anilin-sulfonsäuren. Sulfanilid liefert beim Behandeln mit Methyljodid in Gegenwart von Natriummethylat oder Silberoxyd in Methanol N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-sulfamid. Gibt bei Einw. von Essigsäureanhydrid und einer Spur konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur N.N'-Diphenyl-N-acetyl-sulfamid, bei längerem Erwärmen auf 45° N.N'-Diphenyl-N.N'-diacetyl-sulfamid; beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und einer etwas größeren Menge konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhält man 2-Acetamino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Acetamino-benzol-sulfonsäure-(1) und Diacetylanilin. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man Diacetylanilin und Schwefelsäure. Beim Behandeln mit p-Nitro-diazobenzol entsteht ein Farbstoff. — $Na_2C_{12}H_{10}O_2N_2S$. Alkoholhaltige Nadeln (aus Alkohol + Benzol + Petroläther).

*S. 579, Z. 20 v. u. statt „(T., B. 43 [1910], 3299)" lies „(*WOHL, KOCH, *B. 43 [1910], 3298)".*

[1]) Vgl. indessen die abweichende Angabe im *Hptw.*

N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-sulfamid, N.N'-Dimethyl-sulfanilid $C_{14}H_{16}O_2N_2S$ = $[C_6H_5 \cdot N(CH_3)]_2SO_2$. *B.* Aus Sulfanilid beim Erwärmen mit Natriummethylat-Lösung und Methyljodid im Einschlußrohr auf dem Wasserbad oder beim Behandeln mit Silberoxyd und Methyljodid in Methanol bei Zimmertemperatur (WOHL, KOCH, *B.* **43**, 3301). — Nadeln oder Tafeln (aus Äther). F: 96—97°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther, unlöslich in kaltem Wasser.

N.N'-Diphenyl-N-acetyl-sulfamid, N-Acetyl-sulfanilid $C_{14}H_{14}O_3N_2S$ = $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Sulfanilid, Essigsäureanhydrid und einer Spur konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (WOHL, KOCH, *B.* **43**, 3300). — Krystalle. F: 158—159°. Löslich in Alkalien. — Beim Eintragen in rauchende Salpetersäure unter Kühlung entsteht N.N'-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfamid (W., K., *B.* **43**, 3305).

N.N'-Diphenyl-N.N'-diacetyl-sulfamid, N.N'-Diacetyl-sulfanilid $C_{16}H_{16}O_4N_2S$ = $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot SO_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Sulfanilid mit Essigsäureanhydrid und einer Spur konz. Schwefelsäure auf 45° (WOHL, KOCH, *B.* **43**, 3300). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff oder Ligroin). F: 164°. — Beim Eintragen in rauchende Salpetersäure unter Kühlung entsteht N.N'-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfamid (W., K., *B.* **43**, 3305).

d) Kupplungsprodukte aus Anilin und salpetriger Säure.

N-Nitroso-N-methyl-anilin, Methylphenylnitrosamin $C_7H_8ON_2$ = $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot CH_3$ *(S. 579)*. F: 13° (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 147). D_4^{25}: 1,1213; D_4^{90}: 1,0995; D_4^{115}: 1,0779 (J.); D_4^t zwischen 20° (1,1275) und 90° (1,0644): TURNER, MERRY, *Soc.* **97**, 2074. Oberflächenspannung zwischen 20° (44,96) und 90° (36,53 dyn/cm): T., M.; zwischen 0° (45,7) und 127,4° (32,9 dyn/cm): J. — Wird an einer verzinnten Kupfer-Kathode in essigsaurer Lösung zu N-Methyl-N-phenyl-hydrazin reduziert (BACKER, *R.* **32**, 44). Gibt bei der Einw. von Bromwasserstoff in Alkohol + Äther bei —5° Methylanilin, N-Methyl-4-nitroso-anilin, N-Methyl-4-brom-anilin, N-Nitroso-N-methyl-4-brom-anilin und Spuren von N-Methyl-2.4-dibrom-anilin; dieses entsteht in größerer Menge bei Verwendung von konzentrierter wäßriger Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) (O. FISCHER, *B.* **45**, 1100).

N-Nitroso-N-propyl-anilin, Propylphenylnitrosamin $C_9H_{12}ON_2$ = $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Propylanilin und Natriumnitrit in Salzsäure unter Kühlung (WACKER, *A.* **243**, 290). — Gelbes Pulver. F: 76° (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 375). — Beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Alkohol + Äther unter Kühlung entsteht p-Nitroso-N-propyl-anilin *(Hptw. Bd. VII, S. 627)* (W.).

N-Nitroso-N-butyl-anilin, Butylphenylnitrosamin $C_{10}H_{14}ON_2$ = $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 580)*. Grünlichgelbe Flüssigkeit. Flüchtig mit Wasserdampf (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **111**, 1028). Schwerer als Wasser. Sehr wenig löslich in heißem Wasser; löslich in starken Säuren. — Bei Reduktion mit Zinkstaub in Alkohol + Essigsäure erhält man N-Butyl-N-phenyl-hydrazin und geringe Mengen Butylanilin. Verhalten gegen Salpetersäure: R., H.

N-Nitroso-N-n-tridecyl-anilin, n-Tridecyl-phenylnitrosamin $C_{19}H_{32}ON_2$ = $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$. *B.* Aus n-Tridecyl-anilin, Natriumnitrit und Schwefelsäure (LE SUEUR, *Soc.* **97**, 2440). — Braune Tafeln (aus Methanol). F: 39—40°. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Petroläther und Benzol, schwer in kaltem Alkohol.

N-Nitroso-N-n-pentadecyl-anilin, n-Pentadecyl-phenylnitrosamin $C_{21}H_{36}ON_2$ = $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_3$. *B.* Aus n-Pentadecyl-anilin, Natriumnitrit und Schwefelsäure (LE SUEUR, *Soc.* **97**, 2439). — Braune Nadeln (aus Methanol). F: 49°. Leicht löslich in Chloroform, Petroläther, Äther, Aceton und Benzol.

N-Nitroso-N-n-heptadecyl-anilin, n-Heptadecyl-phenylnitrosamin $C_{23}H_{40}ON_2$ = $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$. *B.* Aus n-Heptadecyl-anilin, Natriumnitrit und Schwefelsäure (LE SUEUR, *Soc.* **97**, 2437). — Braune Tafeln (aus Methanol). F: 53—54°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther, schwer in kaltem Methanol.

N-Nitroso-diphenylamin, Diphenylnitrosamin $C_{12}H_{10}ON_2$ = $(C_6H_5)_2N \cdot NO$ *(S. 580)*. *B.* Beim Einleiten von Stickoxyd in eine Lösung von Tetraphenylhydrazin in Toluol bei 90—95° (WIELAND, *A.* **381**, 211). — Spaltet beim Kochen mit Benzol oder beim Erhitzen ohne Lösungsmittel auf 115° fast quantitativ Stickoxyd ab unter Bildung von Diphenylamin und geringeren Mengen 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-phenazin; die Stickoxyd-Entwicklung beginnt im Vakuum schon bei 40° (MARQUEYROL, FLORENTIN, *Bl.* [4] **11**, 804; vgl. a. W.). Gibt beim Behandeln mit Bromwasserstoff in Alkohol + Äther bei —10° Diphenylamin und 4.4'-Dibrom-diphenylamin (O. FISCHER, *B.* **45**, 1103). Liefert bei Einw. von Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure in wäßrig-alkoholischer Lösung Äthylnitrit, N.N'-Dinitroso-N.N'-diphenyl-benzidin und andere Produkte (MA., MURAOUR, *Bl.* [4] **15**, 510). Beim Kochen mit Hydrazinhydrat und wäßrig-alkoholischer oder wäßrig-methylalkoholischer

Natronlauge erhält man Diphenylamin und Natriumazid (STAUDINGER, D. R. P. 273667; *C.* **1914** I, 1862). Diphenylnitrosamin liefert mit Äthylmagnesiumjodid Äthan und Acetaldehyd-diphenylhydrazon (WIELAND, FRESSEL, *B.* **44**, 901). Gibt mit Phenylmagnesiumbromid bei —15° Triphenylhydrazin, Diphenyl und Phenol (W., ROSEEU, *B.* **48**, 1121).

S. 581, Zeile 13 v. o. statt „Diaminoazobenzol" lies „Diazoaminobenzol".

N-Nitroso-acetanilid $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 581).* Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Äther: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3030, 3033. — Die Lösung in Ligroin explodiert beim Erwärmen auf 50°; bei vorsichtigem Erwärmen wird Stickstoff entwickelt (WIELAND, *A.* **381**, 214). Beim Erwärmen mit einer alkal. Natriumarsenit-Lösung oder mit einer alkal. Kaliumcyanid-Natriumsulfid-Lösung entsteht Benzol (GUTMANN, *B.* **45**, 830). Gibt mit Phenylmagnesiumbromid Diphenylamin und Acetanilid (WIELAND, ROSEEU, *B.* **48**, 1121).

N-Nitroso-benzanilid $C_{13}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 582).* Beim Erwärmen mit einer alkal. Natriumarsenit-Lösung oder mit einer alkal. Kaliumcyanid-Natriumsulfid-Lösung entsteht Benzol (GUTMANN, *B.* **45**, 831).

N-Nitroso-N-phenyl-harnstoff $C_7H_7O_2N_3 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 583).* Zur Bildung aus Phenylharnstoff und salpetriger Säure vgl. WERNER, *Soc.* **115**, 1094, 1100. — Liefert bei Einw. von Phenol bezw. Resorcin in Natronlauge Cyansäure und 4-Benzolazophenol bezw. 4-Benzolazo-resorcin (HAAGER, *M.* **32**, 1099). Bei Einw. von Anilin in Methanol erhält man Diazoaminobenzol und Phenylharnstoff; analog verläuft die Reaktion mit p-Toluidin (H., *M.* **32**, 1092, 1096).

α-Nitrosoanilino-isobuttersäureamid $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Anilino-isobuttersäureamid und Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (v. WALTHER, HÜBNER, *J. pr.* [2] **93**, 131). — Nädelchen (aus Wasser). F: 142°. Löslich in Benzol, Alkohol, Äther und heißem Wasser. — Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure führt zum α-[α-Phenylhydrazino]-isobuttersäureamid.

α-Nitrosoanilino-isobuttersäurenitril $C_{10}H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$. *B.* Aus α-Anilino-isobuttersäure-nitril und Natriumnitrit in verd. Salzsäure (v. WALTHER, HÜBNER, *J. pr.* [2] **93**, 129). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 75°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und heißem Wasser. — Gibt mit konz. Schwefelsäure vorübergehende Rotfärbung.

N.N'-Dinitroso-N.N'-diphenyl-hexamethylendiamin $C_{18}H_{22}O_2N_4 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-hexamethylendiamin und salpetriger Säure (v. BRAUN, *B.* **43**, 2860). — Hellgelb (aus Äther + Ligroin). F: 69°.

N.N'-Dinitroso-N.N'-diphenyl-sulfamid, N.N'-Dinitroso-sulfanilid $C_{12}H_{10}O_4N_4S = [C_6H_5\cdot N(NO)]_2SO_2$. *B.* Beim Einleiten von Stickoxyden (aus $As_2O_3 + HNO_3$) in eine Lösung von Sulfanilid in absol. Äther unter starker Kühlung (WOHL, KOCH, *B.* **43**, 3303). — Weiße, sehr hygroskopische Masse. Explodiert bei 73—74°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren. Gibt mit β-Naphthol 1-Benzolazo-naphthol-(2) und andere Produkte.

e) Kupplungsprodukt aus Anilin und Salpetersäure.

N-Nitro-N-methyl-anilin, Methylphenylnitramin $C_7H_8O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$ *(S. 586).* *B.* Entsteht neben Phenyl-aci-nitramin-methyläther (Syst. No. 2219) aus Phenylnitramin und Dimethylsulfat in Kalilauge (BACKER, *R.* **31**, 180). — Liefert bei elektrolytischer Reduktion an einer verzinnten Kupfer-Kathode in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat N-Methyl-N-phenyl-hydrazin. Bei Einw. von absol. Salpetersäure unter Kühlung entsteht N-Nitro-N-methyl-2.4.6-trinitro-anilin.

f) Kupplungsprodukte aus Anilin und Phosphorsäure.

Phosphorsäure-diphenylester-anilid, Anilin-N-phosphinsäure-diphenylester $C_{18}H_{16}O_3NP = C_6H_5\cdot NH\cdot PO(O\cdot C_6H_5)_2$ *(S. 588).* *B.* Aus 1 Mol dimerem Phosphorsäurechlorid-anil (S. 296) und 2 Mol Natriumphenolat in Benzol (MICHAELIS, *A.* **407**, 309). — F: 129°.

Phosphorsäure-dichlorid-anilid, „Anilin-N-oxychlorphosphin" $C_6H_6ONCl_2P = C_6H_5\cdot NH\cdot POCl_2$ *(S. 589).* Wenn man Phosphorsäure-dichlorid-anilid je 15 Stunden auf 150° und 180°, dann 20 Stunden auf 210° erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Wasser

kocht, so erhält man Phosphorsäuredianilid, dimeres Phosphorsäure-chlorid-anil und als Hauptprodukt dimeres Phosphorsäure-anilid-anil (MICHAELIS, *A.* **407**, 308).

Phosphorsäure-dianilid-[dichloracetyl-amid] $C_{14}H_{14}O_2N_3Cl_2P = (C_6H_5\cdot NH)_2PO\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl_2$ *(S. 591).* Vgl. a. STEINKOPF, *J. pr.* [2] **81**, 235.

Phosphorsäure-dianilid-[trichloracetyl-amid] $C_{14}H_{13}O_2N_3Cl_3P = (C_6H_5\cdot NH)_2PO\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_3$ *(S. 591).* Vgl. a. STEINKOPF, *J. pr.* [2] **81**, 240.

Phosphorsäure-dichlorid-methylanilid, „Methylanilin-N-oxychlorphosphin" $C_7H_8ONCl_2P = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot POCl_2$ *(S. 593).* Beim Erhitzen mit 1 Mol salzsaurem Anilin und Xylol bis auf 180° entsteht dimeres Phosphorsäure-methylanilid-anil (s. u.) (MICHAELIS, *A.* **407**, 313).

Phosphorsäure-dianilid-methylanilid $C_{19}H_{20}ON_3P = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot PO(NH\cdot C_6H_5)_2$ *(S. 593).* Beim Erhitzen erhält man dimeres Phosphorsäure-methylanilid-anil (s. u.) und Anilin (MICHAELIS, *A.* **407**, 313).

Verbindung $C_{30}H_{26}O_5N_2P_2 = (C_6H_5\cdot O)_2PO\cdot N(C_6H_5)\cdot PO(O\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei Einw. von Natriumphenolat auf überschüssiges dimeres Phosphorsäure-chlorid-anil (s. u.) in Benzol (MICHAELIS, *A.* **407**, 309). — Nadeln. F: 185°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Dimeres Phosphorsäure-chlorid-anil, dimeres „Oxyphosphazobenzolchlorid" $C_{12}H_{10}O_2N_2Cl_2P_2 = C_6H_5\cdot N{<}{POCl \atop POCl}{>}N\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben dimerem Phosphorsäure-anilid-anil (s. u.), wenn man 1 Mol salzsaures Anilin mit 1 Mol Phosphoroxychlorid 15 Stunden auf 120°, 24 Stunden auf 150° und je 15 Stunden auf 170° und 200° erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Wasser kocht (MICHAELIS, *A.* **407**, 306). Entsteht neben anderen Produkten, wenn man Phosphorsäure-dichlorid-anilid je 15 Stunden auf 150° und 180°, 20 Stunden auf 210° erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Wasser kocht (M., *A.* **407**, 308). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Chloroform + Äther). F: 228°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Äther. — Bei Einw. von 1 Mol dimerem Phosphorsäure-chlorid-anil auf 2 Mol Natriumphenolat in Benzol entsteht Phosphorsäure-diphenylester-anilid; bei Einw. von Natriumphenolat auf überschüssiges dimeres Phosphorsäure-chlorid-anil in Benzol erhält man die Verbindung $C_{30}H_{26}O_5N_2P_2$ (s. den vorangehenden Artikel). Gibt beim Erhitzen mit 2 Mol salzsaurem Anilin in Xylol bis auf 180° dimeres Phosphorsäure-anilid-anil (M., *A.* **407**, 310).

Dimeres Phosphorsäure-anilid-anil, dimeres N.N'-Diphenyl-phosphorsäure-amidin, dimeres „Oxyphosphazobenzolanilid" $C_{24}H_{22}O_2N_4P_2 = C_6H_5\cdot N{<}{PO(NH\cdot C_6H_5) \atop PO(NH\cdot C_6H_5)}{>}N\cdot C_6H_5$ *(S. 594).* *B.* Beim Erhitzen von dimerem Phosphorsäure-chlorid-anil mit 2 Mol salzsaurem Anilin in Xylol bis auf 180° (MICHAELIS, *A.* **407**, 310).

Dimeres Phosphorsäure-methylanilid-anil, dimeres N-Methyl-N.N'-diphenyl-phosphorsäureamidin, dimeres „Oxyphosphazobenzolmethylanilid" $C_{26}H_{26}O_2N_4P_2 = C_6H_5\cdot N{<}{PO[N(CH_3)\cdot C_6H_5] \atop PO[N(CH_3)\cdot C_6H_5]}{>}N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol Phosphorsäure-dichlorid-methylanilid mit 1 Mol salzsaurem Anilin und Xylol bis auf 180° (MICHAELIS, *A.* **407**, 313). Beim Erhitzen von Phosphorsäure-dianilid-methylanilid (M.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 234°. Leicht löslich in kaltem Eisessig, ziemlich leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

Substitutionsprodukte des Anilins.

a) Fluor-Derivate.

2-Fluor-anilin, o-Fluor-anilin $C_6H_6NF = C_6H_4F\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 2-Fluor-1-nitro-benzol mit Eisenpulver und verd. Schwefelsäure (RINKES, *C.* **1912** II, 1441). Durch Erwärmen des Bariumsalzes der 2-Fluor-carbanilsäure mit Wasser oder durch Wasserdampf-Destillation eines Gemisches von 2-Fluor-benzoesäure-chloramid und Barytwasser (R., *C.* **1919** I, 822). — F: —28,95° (SWARTS, *J. Chim. phys.* **17**, 27). E: —34,6° (R.). Kp_{14}: 68,5° (R.); Kp_{55}: 94,6° (SWA.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 776,3 kcal/Mol (SWA., *J. Chim. phys.* **17**, 27, 70; ŚWIĘTOSŁAWSKI, BOBIŃSKA, *J. Chim. phys.* **24**, 546). — Liefert beim Diazotieren in salzsaurer Lösung und Umsetzen der erhaltenen Diazoverbindung mit Kaliumjodid 2-Fluor-1-jod-benzol (R., *Chem. Weekbl.* **16**, 211; *C.* **1919** I, 822).

2-Fluor-carbanilsäure $C_7H_6O_2NF = C_6H_4F\cdot NH\cdot CO_2H$. *B.* Das Bariumsalz entsteht aus 2-Fluor-benzoesäure-chloramid und Barytwasser bei 35° (RINKES, *C.* **1919** I, 822). — Beim Erwärmen des Bariumsalzes mit Wasser entsteht 2-Fluor-anilin.

3-Fluor-anilin, m-Fluor-anilin $C_6H_6NF = C_6H_4F\cdot NH_2$ *(S. 597)*. *B.* Durch Reduktion von 3-Fluor-1-nitro-benzol mit Stannochlorid und Salzsäure (SWARTS, *R.* **32**, 65; *J. Chim. phys.* **17**, 27; *C.* **1912** II, 1964). — $Kp_{753-756}$: 186,1°; $D^{15,8}$: 1,1600 (SWA.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 775,2 kcal/Mol (SWA.; SWIETOSLAWSKI, BOBIŃSKA, *J. Chim. phys.* **24**, 546). — Liefert beim Diazotieren in Fluorwasserstoffsäure und Zersetzen der entstandenen Diazoniumverbindung durch Destillation 1.3-Difluor-benzol, 3-Fluor-phenol und andere Produkte (SWA., *R.* **35**, 154).

Essigsäure-[3-fluor-anilid], 3-Fluor-acetanilid $C_8H_8ONF = C_6H_4F\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. F: 84,6° (SWARTS, *C.* **1912** II, 1964; *R.* **32**, 67; *J. Chim. phys.* **17**, 27). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 975,5 kcal/Mol (SWA.; SWIETOSLAWSKI, BOBIŃSKA, *J. Chim. phys.* **24**, 547).

4-Fluor-anilin, p-Fluor-anilin $C_6H_6NF = C_6H_4F\cdot NH_2$ *(S. 597)*. *B.* Durch Reduktion von 4-Fluor-1-nitro-benzol mit Eisenpulver und verd. Schwefelsäure (RINKES, *C.* **1912** II, 1441). — F: —0,82° (SWARTS, *J. Chim. phys.* **17**, 27). E: —1,9° (R.). Kp_{19}: 85° (R.); Kp_{753}: 187° (SWA., *C.* **1912** II, 1964; *R.* **32**, 65; *J. Chim. phys.* **17**, 27). $D^{16,9}$: 1,1613 (SWA., *Bl. Acad. Belg.* **1913**, 249). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 780,4 kcal/Mol (SWA.; SWIETOSLAWSKI, BOBIŃSKA, *J. Chim. phys.* **24**, 546). — Liefert bei der Oxydation mit CAROscher Säure in Gegenwart von Soda 4-Fluor-1-nitroso-benzol (R., *Chem. Weekbl.* **11** [1914], 955). Liefert beim Diazotieren in salzsaurer Lösung und Umsetzen der erhaltenen Diazoniumverbindung mit Kaliumjodid fast quantitativ 4-Fluor-1-jod-benzol (R., *C.* **1919** I, 822). Gibt beim Diazotieren in Fluorwasserstoffsäure und Erhitzen der entstandenen Diazoniumverbindung auf 120° p-Difluor-benzol neben geringen Mengen 4-Fluor-phenol und 4-Fluor-2-nitro-phenol (SWA., *Bl. Acad. Belg.* **1913**, 274; *C.* **1913** II, 760). — $C_6H_6NF + HCl$. Kp_{27}: 167° (R.).

Essigsäure-[4-fluor-anilid], 4-Fluor-acetanilid $C_8H_8ONF = C_6H_4F\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 597)*. F: 152,3° (SWARTS, *J. Chim. phys.* **17**, 28). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 976,3 kcal/Mol (SWA., *C.* **1912** II, 1964; *R.* **32**, 67; *J. Chim. phys.* **17**, 28; SWIETOSLAWKI, BOBIŃSKA, *J. Chim. phys.* **24**, 547). — Gibt bei der Einw. von Acetylnitrat in Eisessig + Acetanhydrid bei 0° 4-Fluor-2-nitro-acetanilid (SWA., *R.* **35**, 139).

2.4-Difluor-anilin $C_6H_5NF_2 = C_6H_3F_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.4-Difluor-1-nitro-benzol mit Eisen und Schwefelsäure (SWARTS, *R.* **35**, 164). — E: —7,5°. Kp_{753}: 169,5°.

Essigsäure-[2.4-difluor-anilid], 2.4-Difluor-acetanilid $C_8H_7ONF_2 = C_6H_3F_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Difluor-anilin durch Kochen mit Eisessig + Acetanhydrid (SWARTS, *R.* **35**, 165). — Krystalle. F: 120,9°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Benzol, schwer in siedendem Wasser.

2.5-Difluor-anilin $C_6H_5NF_2 = C_6H_3F_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.5-Difluor-1-nitro-benzol durch Reduktion mit Eisen und Salzsäure unterhalb 60° (SWARTS, *R.* **33**, 299; *C.* **1914** II, 320). — F: 13,45°. Kp_{30}: 84,5—85,8°. $D^{17,8}$: 1,28795. n_α: 1,5107.

Essigsäure-[2.5-difluor-anilid], 2.5-Difluor-acetanilid $C_8H_7ONF_2 = C_6H_3F_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5-Difluor-anilin, Essigsäureanhydrid und Eisessig (SWARTS, *R.* **33**, 300; *C.* **1914** II, 320). — F: 122,5°.

b) Chlor-Derivate.

2-Chlor-anilin, o-Chlor-anilin $C_6H_6NCl = C_6H_4Cl\cdot NH_2$ *(S. 597)*. *B.* Durch Reduktion von 2-Chlor-1-nitro-benzol mit schwammigem Kupfer und Natriumhypophosphit in alkoh. Lösung (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] **7**, 955). — Zur Trennung von 4-Chlor-anilin vgl. KING, ORTON, *Soc.* **99**, 1380. — $D_4^{28,6}$: 1,2178; D_4^{50}: 1,1890; D_4^{75}: 1,1660 (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 145). D_4^{55}: 1,182 (THOLE, *Soc.* **103**, 320). Viscosität bei 55°: 0,01647 g/cmsec (TH.). Oberflächenspannung zwischen —19° (45,7 dyn/cm) und 196,5° (26,1 dyn/cm): J. Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, MCCLELAND, *Soc.* **103**, 1095. Absorptionsspektrum von o-Chlor-anilin in Alkohol und alkoh. Salzsäure: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 52. — Dichte und Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat bei 25°: TH. Elektrische Doppelbrechung von Lösungen in Benzol: LIPPMANN, *Z. El. Ch.* **17**, 16. Konduktometrische Titration von o-Chlor-anilin mit Salzsäure in wäßriger und wäßrig-alkoholischer Lösung: DE ROHDEN, *J. Chim. phys.* **13**, 298. Zerstäubungselektrizität von o-Chlor-anilin enthaltenden Gemischen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] **51**, 544. — Das Hydrochlorid addiert bei —75° 1 Mol Chlorwasserstoff (v. KORCZYŃSKI, *B.* **43**, 1823). {Bei Einw. von 1 Mol.-Gew. Salpetersäure ... entsteht ausschließlich 6-Chlor-3-nitro-anilin (CHATTAWAY, ORTON, EVANS, *B.* **33**, 3062}; LOBRY DE BRUYN, *R.* **36**, 136, 156). 2-Chlor-anilin gibt mit Formaldehyd-Lösung in Alkohol

N.N'-Methylen-bis-[2-chlor-anilin] (BISCHOFF, REINFELD, *B.* **36**, 45; FINGER, *J. pr.* [2] **79**, 493) und eine bei 210° schmelzende Verbindung (M. MAYER, *B.* **47**, 1161). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: AGFA, D.R.P. 251843; *C.* **1912** II, 1591; *Frdl.* **11**, 379; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 256999; *C.* **1913** I, 1077; *Frdl.* **11**, 462.

$C_6H_6NCl + HBr + AuBr_3$. Schwarze Krystalle (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 379). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol. — $2C_6H_6NCl + 2HBr + TeBr_4$. Granatrote monokline Krystalle (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 184). — $2C_6H_6NCl + 2HCl + PdCl_2$. Dunkelorangerote Tafeln (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 140). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_6H_6NCl + C_6H_3O_6N_3$. Orangefarbene Krystalle (aus Chloroform oder Alkohol). F: 134,5° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 780). — Salz der p-Toluolsulfinsäure $C_6H_6NCl + C_7H_8O_2S$. Krystalle. F: 130°; leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser (HEIDUSCHKA, LANGKAMMERER, *J. pr.* [2] **88**, 436). — Salz der p-Toluolsulfonsäure $C_6H_6NCl + C_7H_8O_3S$. Flocken (aus Alkohol). F: 198°; löslich in Wasser und Alkohol (H., L.).

N-Methyl-2-chlor-anilin $C_7H_8NCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 599)*. Gibt mit p-Chinon in wäßriger, schwach essigsaurer Lösung 2-[N-Methyl-2-chlor-anilino]-p-chinon, in alkoh. Lösung 2.5-Bis-[N-methyl-2-chlor-anilino]-p-chinon (TEUTSCHER, *A.* **416**, 195, 201); mit Toluchinon entsteht in beiden Fällen 5-[N-Methyl-2-chlor-anilino]-2-methyl-benzochinon-(1.4) (T.). — Pikrat. Vgl. darüber MEISENHEIMER, *B.* **52**, 1674.

N.N-Dimethyl-2-chlor-anilin, 2-Chlor-dimethylanilin $C_8H_{10}NCl = C_6H_4Cl\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 599)*. Addition von Chlorwasserstoff: EPHRAIM, *B.* **47**, 1838. Liefert bei 100-stdg. Erwärmen mit 10 Mol Formaldehyd in salzsaurer Lösung auf dem Wasserbad 3-Chlor-4-dimethylamino-benzylalkohol (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3469; v. B., *B.* **49**, 1102). Beim Erwärmen von 1 Mol N.N-Dimethyl-2-chlor-anilin mit 1/2 Mol Formaldehyd erhält man Bis-[3-chlor-4-dimethylamino-phenyl]-methan (v. B., K.).

Trimethyl-[2-chlor-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{14}ONCl = C_6H_4Cl\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid. F: 152° (v. BRAUN, *B.* **49**, 1107).

N.N'-Methylen-bis-[2-chlor-anilin], Bis-[2-chlor-anilino]-methan $C_{13}H_{12}N_2Cl_2 = (C_6H_4Cl\cdot NH)_2CH_2$ *(S. 599)*. *B.* Zur Bildung vgl. M. MAYER, *B.* **47**, 1161. — F: 84°.

N-Benzal-2-chlor-anilin, Benzaldehyd-[2-chlor-anil] $C_{13}H_{10}NCl = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und 2-Chlor-anilin auf dem Wasserbad (O. FISCHER, NEBER, *B.* **45**, 1094). — Gelbliche Nadeln (aus Petroläther). F: 33—34°.

Dichlorid des N-Benzal-2-chlor-anilins $C_{13}H_{10}NCl_3$. *B.* Aus N-Benzal-2-chlor-anilin und Chlor in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1430). — Gelbes Pulver. F: 172°. — Liefert bei der Einw. von Säuren oder Alkalien Benzaldehyd und 2.4.-Dichlor-anilin.

N-[2-Chlor-benzal]-2-chlor-anilin, 2-Chlor-benzaldehyd-[2-chlor-anil] $C_{13}H_9NCl_2 = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 2-Chlor-benzaldehyd und 2-Chlor-anilin auf dem Wasserbad (F. MAYER, LEVIS, *B.* **52**, 1646). — Krystalle (aus Ligroin). F: 112—113°. Erweicht bei 108°.

N-[2-Nitro-benzal]-2-chlor-anilin, 2-Nitro-benzaldehyd-[2-chlor-anil] $C_{13}H_9O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd und 2-Chlor-anilin auf dem Wasserbad (O. FISCHER, NEBER, *B.* **45**, 1094). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 111° (F., N.), 116,5° (korr.) (SENIER, CLARKE, *Soc.* **105**, 1919). Färbt sich am Licht rot (F., N.; S., CL.). Die rote Form schmilzt bei 114,5° unter Umwandlung in die gelbe Form (S., CL.). Ist thermotrop (S., CL.).

N-[4-Nitro-benzal]-2-chlor-anilin, 4-Nitro-benzaldehyd-[2-chlor-anil] $C_{13}H_9O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd und 2-Chlor-anilin auf dem Wasserbad (O. FISCHER, NEBER, *B.* **45**, 1094). — Citronengelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 121°.

N-Cinnamal-2-chlor-anilin, Zimtaldehyd-[2-chlor-anil] $C_{15}H_{12}NCl = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtaldehyd und 2-Chlor-anilin bei längerem Erhitzen auf 100° (SENIER, GALLAGHER, *Soc.* **113**, 30). — Krystalle. F: 63,5° (korr.).

3-[2-Chlor-phenylimino]-d-campher, [d-Campher]-chinon-[2-chlor-anil]-(3) $C_{16}H_{18}ONCl = \begin{matrix} C_6H_4Cl\cdot N:C \\ OC \end{matrix}\!\!>C_8H_{14}$. *B.* Durch Erhitzen von [d-Campher]-chinon und 2-Chlor-anilin in Gegenwart von Natriumsulfat auf dem Wasserbad (SINGH, MAZUMDER, *Soc.* **115**, 572). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 128° (S., M.). Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform, Äther und Eisessig, schwer in Wasser (S., M.). $[\alpha]_D^{20}$: +176,6°

(in Methanol; c = 0,5); $[\alpha]_D^{27,5}$: +160,4° (in Chloroform; c = 0,3); $[\alpha]_D^{20}$: +154,1° (in Chloroform; c = 0,5) (S., M.); $[\alpha]_D^{20}$: +153,4° (in Chloroform) (FORSTER, SPINNER, *Soc.* **115**, 892). — Liefert bei der Behandlung mit Zinkstaub und Kalilauge 3-[2-Chlor-anilino]-d-campher (F., SP.).

N-Salicylal-2-chlor-anilin, Salicylaldehyd-[2-chlor-anil] $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 599)*. F: 79° (O. FISCHER, NEBER, *B.* **45**, 1094). — Zerfällt bei der Einw. verd. Mineralsäuren in Salicylaldehyd und 2-Chlor-anilin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

N-[4-Oxy-benzal]-2-chlor-anilin, 4-Oxy-benzaldehyd-[2-chlor-anil] $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-benzaldehyd und 2-Chlor-anilin auf dem Wasserbad (O. FISCHER, NEBER, *B.* **45**, 1094). — Fast farblose Prismen (aus Alkohol); F: 162° (F., N.). Tafeln (aus Toluol); F: 171—171,5° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **105**, 2466). Geht beim Reiben in eine gelbliche Form über, die rasch, besonders im Dunkeln, wieder verblaßt (S., F.). Thermotropie beider Formen: S., F. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rötlichgelber Farbe (F., N.).

N-Anisal-2-chlor-anilin, Anisaldehyd-[2-chlor-anil] $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd und 2-Chlor-anilin auf dem Wasserbad (O. FISCHER, NEBER, *B.* **45**, 1095). — Gelbliche Nadeln (aus Petroläther oder Alkohol). F: 58° (F., N.), 61° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 1170). Ist thermotrop (S., F.).

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-[2-chlor-anil] $C_{17}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl \cdot N:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und 2-Chlor-anilin in Alkohol (SENIER, CLARKE, *Soc.* **99**, 2081). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 144,5° (korr.). Schwer löslich in Äther, leicht in Chloroform, Aceton und Petroläther. Thermotropie: S., CL.

N-[2-Oxy-3-methoxy-benzal]-2-chlor-anilin, 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-[2-chlor-anil] $C_{14}H_{12}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd und 2-Chlor-anilin in alkoh. Lösung (SENIER, SHEPHEARD, CLARKE, *Soc.* **101**, 1957). — Orangefarbene Nadeln (aus Petroläther). F: 123° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Ameisensäure-[2-chlor-anilid], 2-Chlor-formanilid $C_7H_6ONCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CHO$ *(S. 599)*. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Chlor auf Formanilid in Eisessig (KING, ORTON, *Soc.* **99**, 1378). Gleichgewicht und Geschwindigkeit der Reaktion $C_6H_4Cl \cdot NH_2 + HCO_2H \rightleftharpoons C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CHO + H_2O$ in wäßrigem Pyridin bei 100°: DAVIS, *Ph. Ch.* **78**, 362; D., RIXON, *Soc.* **107**, 733. — Thermische Analyse des Systems mit 4-Chlor-formanilid: K., O., *Soc.* **99**, 1381. — Hydrolyse durch Wasser bei 100°: D., *Ph. Ch.* **78**, 355.

Essigsäure-[2-chlor-anilid], 2-Chlor-acetanilid $C_8H_8ONCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 599)*. *B.* Zur Bildung aus Acetanilid in Eisessig durch Einw. von Chlorkalk vgl. KING, ORTON, *Soc.* **99**, 1378. Aus 2-Chlor-anilin und Acetanhydrid in Benzol (LOBRY DE BRUYN, *R.* **36**, 135). — E: 86,7° (L. DE B.). — Geschwindigkeit der Chlorierung in Eisessig durch N.2.4-Trichlor-acetanilid und Salzsäure: ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1377. Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) bei —10° ein Gemisch aus ca. 59% 2-Chlor-4-nitro-acetanilid, ca. 39% 6-Chlor-2-nitro-acetanilid und einer geringen Menge 6-Chlor-3-nitro-acetanilid(?) (L. DE B., *R.* **36**, 139).

Chloressigsäure-[2-chlor-anilid] $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ *(S. 600)*. *B.* Aus 2-Chlor-anilin und Chloracetylchlorid in Toluol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 109). — F: 73,5—74° (korr.). Erweicht bei 71,5°. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 315.

Propionsäure-[2-chlor-anilid] $C_9H_{10}ONCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$ *(S. 600)*. *B.* Bei der Einw. der berechneten Menge einer konz. Chlorkalk-Lösung auf Propionsäureanilid in Eisessig, neben anderen Produkten (KING, ORTON, *Soc.* **99**, 1379).

Stearinsäure-[2-chlor-anilid] $C_{24}H_{40}ONCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. einer konz. Chlorkalk-Lösung auf Stearinsäureanilid in Eisessig, neben anderen Produkten (KING, ORTON, *Soc.* **99**, 1378, 1380). — Nadeln (aus Alkohol). F: 67—68,5°.

Benzoesäure-[2-chlor-anilid] $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 600)*. *B.* Bei der Einw. der berechneten Menge einer konz. Chlorkalk-Lösung auf Benzanilid in Eisessig, neben anderen Produkten (KING, ORTON, *Soc.* **99**, 1379). — Thermische Analyse des Systems mit Benzoesäure-[4-chlor-anilid]: K., O.

[d-Camphersäure]-α-[2-chlor-anilid], N-[2-Chlor-phenyl]-α-campheramidsäure $C_{16}H_{20}O_3NCl = \begin{matrix} H_2C \text{———} C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_4Cl) \end{matrix} \!\!>\! C(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Camphersäureanhydrid und 2-Chlor-anilin im Rohr auf 150—180° (WOOTTON, *Soc.* **97**, 415), neben

wenig N-[2-Chlor-phenyl]-camphersäureimid (SINGH, SINGH, *Soc.* **1927**, 1995). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 165° (S., S.). Löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, ziemlich leicht löslich in Äther (S., S.). $[\alpha]_D^{18}$: +18,7° (in Methanol; c = 1,7), +11,5° (in Alkohol; c = 1,7), —13,2° (in Aceton; c = 1), —8,6° (in Methyläthylketon; c = 1,7) (S., S.).

N.N'-Bis-[2-chlor-phenyl]-thioharnstoff, 2.2'-Dichlor-symm.-diphenylthioharnstoff, 2.2'-Dichlor-thiocarbanilid $C_{13}H_{10}N_2Cl_2S = (C_6H_4Cl\cdot NH)_2CS$ *(S. 601)*. *B.* Durch Einw. von 1 Mol 2-Chlor-anilin, 2 Mol Pyridin und ½ Mol Jod auf Schwefelkohlenstoff (FRY, *Am. Soc.* **35**, 1544). — F: 130,5°.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-[2-chlor-anilid] $C_{17}H_{12}O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit 2-Chlor-anilin und Phosphortrichlorid oder Thionylchlorid in einem indifferenten Lösungsmittel (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 293897; *C.* **1916** II, 617; *Frdl.* **12**, 912). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225—226°. In der Hitze löslich in Alkohol, Xylol, Solventnaphtha und Chlorbenzol, schwer löslich in Essigester und Tetrachlorkohlenstoff. Löst sich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Ch. F. Griesheim-Elektron, D.R.P. 256999, 258654; *C.* **1913** I, 1077, 1642; *Frdl.* **11**, 462, 465.

d-Weinsäure-bis-[2-chlor-anilid] $C_{16}H_{14}O_4N_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* In geringer Menge durch Erhitzen von Weinsäure und 2-Chlor-anilin (FRANKLAND, TWISS, *Soc.* **97**, 160). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 185°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Pyridin und heißem Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +192,2° (in Pyridin; p = 5), +164,3° (in Methanol; p = 1,5).

Oximinoessigsäure-[2-chlor-anilid] $C_8H_7O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH{:}N\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 2-Chlor-anilin und Chloralhydrat mit einer schwefelsauren Lösung von Hydroxylaminsulfat (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 239). — F: 150°. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 80—95° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser 7-Chlor-isatin.

Acetessigsäure-[2-chlor-anilid] $C_{10}H_{10}O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Acetessigester und 2-Chlor-anilin in Solventnaphtha + Chlorbenzol (BAYER & Co., D.R.P. 256621; *C.* **1913** I, 865; *Frdl.* **11**, 159). — Nadeln. F: 105°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Äther und Ligroin.

Terephthalaldehydsäure-[2-chlor-anil] $C_{14}H_{10}O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Terephthalaldehydsäure und 2-Chlor-anilin in Alkohol (SIMONIS, *B.* **45**, 1590). — Hellgelbe Krystalle. F: 217—218°.

N-Nitroso-2-chlor-acetanilid $C_8H_7O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot N(NO)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine Lösung von 2-Chlor-acetanilid in Eisessig (O. FISCHER, NEBER, *B.* **45**, 1095). — Gelbe Prismen (aus Petroläther). F: 47°. Ist gegen Wärme sehr empfindlich.

3-Chlor-anilin, m-Chlor-anilin $C_6H_6NCl = C_6H_4Cl\cdot NH_2$ *(S. 602)*. E: —10,2° (korr.) (LOBRY DE BRUYN, *R.* **36**, 157). Kp_{20}: 117,5—118° (SSACHANOW, RABINOWITSCH, Ж. **47**, 860; *C.* **1916** I, 1006). D_4^{25}: 1,2122 (Ss., R.); $D_{18}^{19,75}$: 1,2155 (DOBROSSERDOW, Ж. **43**, 125; *C.* **1911** I, 955); D_4^{55}: 1,184 (THOLE, *Soc.* **103**, 320). Viscosität bei 25°: 0,03495 g/cmsec (Ss., R.); bei 55°: 0,01764 g/cmsec (TH.). Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, MCCLELAND, *Soc.* **103**, 1096. Absorptionsspektrum von 3-Chlor-anilin in Alkohol und alkoh. Salzsäure: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 52. Dielektr.-Konst. bei 18,9°: 13,35 (λ = 60 cm) (Do.). Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: WALDEN, *Ph. Ch.* **78**, 276. — Dichte und Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat bei 25°: TH. Dichte, Viscosität und elektrische Leitfähigkeit von Lösungen von Silbernitrat in 3-Chlor-anilin: Ss., R. Elektrische Leitfähigkeit von Tetrapropylammoniumjodid in 3-Chlor-anilin: W. Elektrische Doppelbrechung von Lösungen in Benzol: LIPPMANN, *Z. El. Ch.* **17**, 16. Konduktometrische Titration von 3-Chlor-anilin mit Salzsäure in wäßriger und wäßrig-alkoholischer Lösung: DE ROHDEN, *J. Chim. phys.* **13**, 298. Zerstäubungs-Elektrizität von 3-Chlor-anilin enthaltenden Gemischen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] **51**, 544. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,45 \times 10^{-11}$ (bestimmt durch den aus der Verteilung zwischen Wasser und Benzol ermittelten Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids) (FLÜRSCHEIM, *Soc.* **97**, 96), $2,5 \times 10^{-11}$ (bestimmt durch Leitfähigkeitstitration mit Salzsäure) (DE R.). — Liefert beim Erhitzen mit Lithium auf 230°

und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser hauptsächlich Anilin, wenig 3.3'-Diamino-diphenyl und Spuren von Phenylcarbylamin (SPENCER, PRICE, *Soc.* **97**, 388). Das Hydrochlorid addiert bei —75° 1 Mol Chlorwasserstoff (v. KORCZYŃSKI, *B.* **43**, 1823). m-Chlor-anilin gibt mit Salpetersäure (D: 1,52) in konz. Schwefelsäure bei —30° ein Gemisch aus 59% 5-Chlor-2-nitro-anilin, 39% 3-Chlor-4-nitro-anilin und 2% isomeren Verbindungen (LOBRY DE BRUYN, *R.* **36**, 158). Liefert bei der Einw. von Formaldehyd-Lösung polymeres N-Methylen-3-chlor-anilin (s. u.) und eine bei 154° schmelzende Verbindung (BISCHOFF, REINFELD, *B.* **36**, 45; M. MAYER, *B.* **47**, 1162); beim Kochen mit Formaldehyd in wäßrig-alkoholischer Kalilauge erhält man N.N'-Methylen-bis-[3-chlor-anilin] (B., R.). Liefert mit 2-Chlor-benzaldehyd auf dem Wasserbad die niedrigerschmelzende Form des N-[2-Chlor-benzal]-3-chlor-anilins, beim Erhitzen mit 2-Chlor-benzaldehyd, wasserfreiem Natriumcarbonat und Kupferpulver in Nitrobenzol oder Naphthalin auf 210—220° die höherschmelzende Form des N-[2-Chlor-benzal]-3-chlor-anilins (F. MAYER, LEVIS, *B.* **52**, 1646). Gibt beim Erhitzen mit Benzoin im Rohr auf 200° ms-[3-Chlor-anilino]-desoxybenzoin (BAILEY, MCCOMBIE, *Soc.* **101**, 2276; vgl. KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 44). m-Chlor-anilin gibt beim Erhitzen mit Benzaldehydcyanhydrin auf 130° α-[3-Chlor-anilino]-phenylessigsäurenitril (B., McC., *Soc.* **101**, 2273). — Verwendung zur Darstellung eines Azofarbstoffs: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 256999; *C.* **1913** I, 1077; *Frdl.* **11**, 462.

$C_6H_6NCl + HCl$. Hydrolyse: FLÜRSCHEIM, *Soc.* **97**, 96. — $C_6H_6NCl + HBr + AuBr_3$. Tiefschwarze Krystalle (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 379). Zersetzt sich an der Luft und beim Umkrystallisieren. — $2C_6H_6NCl + 2HCl + TeCl_4$. Bräunlichgelbe, monokline Krystalle (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 175). Färbt sich an der Luft bald tiefer braun. — $2C_6H_6NCl + 2HBr + TeBr_4$. Orangerote, wahrscheinlich rhombische Prismen (G., FL., *Z. anorg. Ch.* **86**, 184). — $2C_6H_6NCl + 2HCl + PdCl_2$. Hellbraune Blättchen (aus Alkohol) (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 140). — $2C_6H_6NCl + 2HBr + PdBr_2$. Dunkelkupferrote Blättchen (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 152). — $2C_6H_6NCl + 2HCl + OsCl_4$. Rotbraune trikline Nadeln (aus Alkohol) (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 336). — $2C_6H_6NCl + 2HBr + OsBr_4$. Dunkelbraunes Pulver (G., M., *Z. anorg. Ch.* **89**, 325). — $2C_6H_6NCl + 2HBr + PtBr_4$. Rote Tafeln; ziemlich schwer löslich (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 417). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_6H_6NCl + C_6H_3O_6N_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 114,5° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 781).

N-Methyl-3-chlor-anilin $C_7H_8NCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 603)*. *B.* Durch Verseifung von Methyl-[3-chlor-phenyl]-cyanamid (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3474). — Kp: 235° (v. B., K.). — Gibt mit p-Chinon in wäßriger, schwach essigsaurer Lösung 2-[N-Methyl-3-chlor-anilino]-p-chinon, in alkoh. Lösung 2.5-Bis-[N-methyl-3-chlor-anilino]-p-chinon (TEUTSCHER, *A.* **416**, 194, 200).

N.N-Dimethyl-3-chlor-anilin, 3-Chlor-dimethylanilin $C_8H_{10}NCl = C_6H_4Cl\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 603)*. Addition von Chlorwasserstoff: EPHRAIM, *B.* **47**, 1836. Liefert beim Erwärmen mit ½ Mol Formaldehyd und Salzsäure Bis-[2-chlor-4-dimethylamino-phenyl]-methan (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3463). Beim Erwärmen mit überschüssigem Formaldehyd und Salzsäure erhält man sehr geringe Mengen 2-Chlor-4-dimethylamino-benzylalkohol (v. B., K.). — $C_8H_{10}NCl + 2HCl$. Beginnt etwas oberhalb 41,7° zu schmelzen; Dissoziationsdruck zwischen 0° und 60°: E.

Trimethyl-[3-chlor-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{14}ONCl = C_6H_4Cl\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ *(S. 604)*. — Jodid $C_9H_{13}ClN\cdot I$. *B.* Neben N-Methyl-N-cyanmethyl-3-chlor-anilin beim Erwärmen von N.N-Dimethyl-3-chlor-anilin mit Jodacetonitril (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3474). F: 187°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Polymeres N-Methylen-3-chlor-anilin $[C_7H_6NCl]_x = [C_6H_4Cl\cdot N:CH_2]_x$. *B.* Aus 3-Chlor-anilin und Formaldehyd-Lösung, neben einer bei 154° schmelzenden Verbindung (BISCHOFF, REINFELD, *B.* **36**, 46; M. MAYER, *B.* **47**, 1162). — Amorphes Pulver. F: 228° (B., R.; M.). Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin, sehr wenig löslich in Chloroform und Aceton (B., R.). — Geht bei der Einw. von heißem Äthylenbromid in ein bei 176° schmelzendes Krystallpulver über (B., R.).

N-[2-Chlor-benzal]-3-chlor-anilin, 2-Chlor-benzaldehyd-[3-chlor-anil] $C_{13}H_9NCl_2 = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_4Cl$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Durch Erhitzen von 3-Chlor-anilin mit 2-Chlor-benzaldehyd, wasserfreiem Natriumcarbonat und Kupferpulver in Nitrobenzol oder Naphthalin auf 210—220° (F. MAYER, LEVIS, *B.* **52**, 1646). — Krystalle (aus Methanol). F: 104°. — Geht beim Impfen der Schmelze mit Krystallen der niedrigerschmelzenden Form in diese über.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Durch Erhitzen von 3-Chlor-anilin und 2-Chlor-benzaldehyd auf dem Wasserbad (F. MAYER, LEVIS, *B.* **52**, 1646). Aus der höherschmelzenden Form durch Impfen der Schmelze mit Krystallen der niedrigerschmelzenden Form (M., L.). — Krystalle (aus Methanol). F: 39—40°.

N-[2-Nitro-benzal]-3-chlor-anilin, 2-Nitro-benzaldehyd-[3-chlor-anil] $C_{13}H_9O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Chlor-anilin und 2-Nitro-benzaldehyd in Alkohol (SENIER, CLARKE, *Soc.* **105**, 1919). — Cremefarbige Nadeln (aus Alkohol oder Petroläther). F: 77—78° (korr.). Über eine ziegelrote Form vgl. S., C. — Lagert sich in Benzol-Lösung bei Einw. von Sonnenlicht in 2-Nitroso-benzoesäure-[3-chlor-anilid] um.

Glutacondialdehyd-bis-[3-chlor-anil] bezw. **1-[3-Chlor-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[3-chlor-anil]** $C_{17}H_{14}N_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_4Cl$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$ (*S. 604*). *B.* Das Alkoholat des Hydrobromids entsteht aus 3-Chlor-anilin, Pyridin und Bromcyan in Alkohol (KÖNIG, *J. pr.* [2] **83**, 414). — $C_{17}H_{14}N_2Cl_2 + HBr + C_2H_5\cdot OH$. Rote blauschimmernde Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Nitrobenzol in 3-Chlor-anilin und N-[3-Chlor-phenyl]-pyridiniumbromid. Liefert bei der Einw. von Brom in Methanol N-[3-Chlor-2.4.6-tribrom-phenyl]-pyridiniumperbromid und 3-Chlor-2.4.6-tribrom-anilin; mit Brom in Eisessig erhält man das Perbromid und 3-Chlor-2.4.6-tribrom-acetanilid. Gibt mit Phenylhydrazin in Methanol Glutacondialdehyd-[3-chlor-anil]-phenylhydrazon (F: 141°). — Färbt tannierte Baumwolle scharlachrot.

3-[3-Chlor-phenylimino]-d-campher, [d-Campher]-chinon-[3-chlor-anil]-(3) $C_{16}H_{18}ONCl = \begin{matrix} C_6H_4Cl\cdot N:C \\ OC \end{matrix}\!\!>\!C_8H_{14}$. *B.* Durch Erhitzen von [d-Campher]-chinon und 3-Chlor-anilin in Gegenwart von wasserfreiem Natriumsulfat auf dem Wasserbad (SINGH, MAZUMDER, *Soc.* **115**, 572). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 123—124° (S., M.). Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser (S., M.). $[\alpha]_D^{17.5}$: +457,7° (in Methanol; c = 0,4); $[\alpha]_D^{20}$: +485,7° (in Chloroform; c = 0,3) (S., M.); $[\alpha]_D^{20}$: +498,8° (in Chloroform) (FORSTER, SPINNER, *Soc.* **115**, 892). — Liefert bei der Behandlung mit Zinkstaub und Kalilauge 3-[3-Chlor-anilino]-d-campher (F., SP.).

N-[4-Oxy-benzal]-3-chlor-anilin, 4-Oxy-benzaldehyd-[3-chlor-anil] $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. Gelbliche Krystalle (aus Petroläther). F: 181—182° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **105**, 2466). Geht beim Reiben in eine dunklergefärbte Form über, die beim Aufbewahren wieder verblaßt. Thermotropie beider Formen: S., F.

N-Anisal-3-chlor-anilin, Anisaldehyd-[3-chlor-anil] $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Gelbliche Prismen (aus Petroläther). F: 54° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 1170). Ist thermotrop. Geht im Sonnenlicht in eine dunklere Form über.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-[3-chlor-anil] $C_{17}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und 3-Chlor-anilin in Alkohol (SENIER, CLARKE, *Soc.* **99**, 2081). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol oder Petroläther). F: 116—117° (korr.). Schwer löslich in Äther, leicht in Chloroform, Aceton und Benzol. Thermotropie: S., CL.

N-[2-Oxy-3-methoxy-benzal]-3-chlor-anilin, 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-[3-chlor-anil] $C_{14}H_{12}O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd und 3-Chlor-anilin in alkoh. Lösung (SENIER, SHEPHEARD, CLARKE, *Soc.* **101**, 1957). — Orangefarbene Prismen (aus Petroläther). F: 79° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Ameisensäure-[3-chlor-anilid], 3-Chlor-formanilid $C_7H_6ONCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CHO$ (*S. 604*). Gleichgewicht und Geschwindigkeit der Reaktion $C_6H_4Cl\cdot NH_2 + HCO_2H \rightleftharpoons C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CHO + H_2O$ in wäßr. Pyridin bei 100°: DAVIS, *Ph. Ch.* **78**, 362; D., RIXON, *Soc.* **107**, 733.

Essigsäure-[3-chlor-anilid], 3-Chlor-acetanilid $C_8H_8ONCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (*S. 604*). *B.* Aus 3-Chlor-anilin und Acetanhydrid in Benzol (LOBRY DE BRUYN, *R.* **36**, 147). — F: 79°; E: 76,8° (L. DE B.). — {Beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure . . . (B., KUR.}; vgl. L. DE B.).

Chloressigsäure-[3-chlor-anilid] $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 3-Chlor-anilin und Chloracetylchlorid in Benzol (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 244). — Blättchen (aus Benzol). F: 101°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit Kaliumrhodanid in alkoh. Lösung Rhodanessigsäure-[3-chlor-anilid].

2-Nitroso-benzoesäure-[3-chlor-anilid] $C_{13}H_9O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO$. *B.* Durch Einw. von Sonnenlicht auf die Lösung von N-[2-Nitro-benzal]-3-chlor-anilin in Benzol (SENIER, CLARKE, *Soc.* **105**, 1919). — Pulver. Schmilzt und zersetzt sich oberhalb 145°.

N.N-Dibenzoyl-3-chlor-anilin, N-[3-Chlor-phenyl]-dibenzamid $C_{20}H_{14}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot N(CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Benzoesäure-[3-chlor-anilid] und Benzoylchlorid auf 200° (BAILEY, MCCOMBIE, *Soc.* **101**, 2275). — Würfel (aus Alkohol). F: 132°.

[d-Camphersäure]-α-[3-chlor-anilid], N-[3-Chlor-phenyl]-α-campheramidsäure $C_{16}H_{20}O_3NCl = \begin{matrix} H_2C \text{———} C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_4Cl) \end{matrix} \!\!> C(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Camphersäureanhydrid und 3-Chlor-anilin im Rohr auf 150—180° (WOOTTON, *Soc.* **97**, 415), neben N-[3-Chlor-phenyl]-camphersäureimid (SINGH, SINGH, *Soc.* **1927**, 1995). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 216—217° (S., S.). Löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, sehr wenig löslich in Äther (S., S.). $[\alpha]_D^{18}$: +52,5° (in Methanol; c = 0,6), +43,3° (in Alkohol; c = 0,6), +31,5° (in Aceton; c = 0,5), +40,2 (in Methyläthylketon; c = 0,5) (S., S.).

N-Methyl-N-cyan-3-chlor-anilin, Methyl-[3-chlor-phenyl]-cyanamid $C_8H_7N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N(CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-3-chlor-anilin und Bromcyan (V. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3473). — Krystalle (aus Alkohol). F: 72°. Löslich in Äther und Ligroin. — Wird leicht zu N-Methyl-3-chlor-anilin verseift.

N.N'-Bis-[3-chlor-phenyl]-thioharnstoff, 3.3'-Dichlor-symm.-diphenylthioharnstoff, 3.3'-Dichlor-thiocarbanilid $C_{13}H_{10}N_2Cl_2S = (C_6H_4Cl \cdot NH)_2CS$ *(S. 606)*. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol 3-Chlor-anilin und $^1/_2$ Mol Pyridin mit Schwefelkohlenstoff (FRY, *Am. Soc.* **35**, 1541). In besserer Ausbeute durch Reaktion von 1 Mol 3-Chlor-anilin, 2 Mol Pyridin und $^1/_2$ Mol Jod mit Schwefelkohlenstoff (F., *Am. Soc.* **35**, 1544).

[N-Methyl-3-chlor-anilino]-essigsäurenitril $C_9H_9N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Neben Trimethyl-[3-chlor-phenyl]-ammoniumjodid beim Erwärmen von N.N-Dimethyl-3-chlor-anilin mit Jodacetonitril (V. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3474). — Flüssig. Kp_9: 175—180°.

Rhodanessigsäure-[3-chlor-anilid] $C_9H_7ON_2ClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Kaliumrhodanid auf Chloressigsäure-[3-chlor-anilid] in alkoh. Lösung (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 244). — Säulen (aus Alkohol). F: 165—166°. Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — Geht durch Kochen mit Wasser oder kurzes Erhitzen mit Eisessig in 2-Imino-3-[3-chlor-phenyl]-thiazolidon-(4) über.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-[3-chlor-anilid] $C_{17}H_{12}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit 3-Chlor-anilin und Phosphortrichlorid oder Thionylchlorid in einem indifferenten Lösungsmittel (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 293897; *C.* **1916** II, 617; *Frdl.* **12**, 912). — Krystallpulver (aus Chlorbenzol). F: 241—242°. In der Hitze löslich in Nitrobenzol, Chlorbenzol und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, Solventnaphtha und Tetrachlorkohlenstoff. Löst sich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Ch. F. Griesheim-Elektron, D. R. P. 256999, 258654; *C.* **1913** I, 1077, 1642; *Frdl.* **11**, 462, 465.

d-Weinsäure-bis-[3-chlor-anilid] $C_{16}H_{14}O_4N_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Chlor-anilin mit d-Weinsäure oder d-Weinsäuredimethylester (FRANKLAND, TWISS, *Soc.* **97**, 159). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 212° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: +223,4° (in Pyridin; p = 5), +182,3° (in Methanol; p = 1,5).

Oximinoessigsäure-[3-chlor-anilid] $C_8H_7O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH{:}N \cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 3-Chlor-anilin und Chloralhydrat mit einer schwefelsauren Lösung von Hydroxylaminsulfat (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 239). — F: 154°. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 80—95° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser 4-Chlor-isatin und 6-Chlor-isatin.

4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-[3-chlor-anilid] $C_{12}H_9O_2NCl_2S = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und 3-Chlor-anilin in Gegenwart von Pyridin in äther. Lösung (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1819). — Krystalle. F: 106°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig.

4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-[N.3-dichlor-anilid] $C_{12}H_8O_2NCl_3S = C_6H_4Cl \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Einw. von unterchloriger Säure auf 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-[3-chlor-anilid] in Chloroform (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1819). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 90°.

N-Nitroso-N-methyl-3-chlor-anilin, Methyl-[3-chlor-phenyl]-nitrosamin $C_7H_7ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N(NO) \cdot CH_3$ *(S. 607)*. *B.* Man methyliert 3-Chlor-anilin mit Dimethylsulfat und gibt zu der schwefelsauren Lösung des Reaktionsproduktes bei 0° Natriumnitrit (O. Fischer, Neber, *B.* **45**, 1097). — F: 37—38°. — Bei der Einw. von kalter Salzsäure erhält man N-Methyl-3-chlor-4-nitroso-anilin, N-Methyl-3-chlor-anilin und andere Produkte.

4-Chlor-anilin, p-Chlor-anilin $C_6H_6NCl = C_6H_4Cl \cdot NH_2$ *(S. 607)*. D_4^{55}: 1,178 (Thole, *Soc.* **103**, 320); D_4^{70}: 1,1704; D_4^{100}: 1,1432 (Jaeger, *Z. anorg. Ch.* **101**, 146). Volumenänderung beim Schmelzen: Block, *Ph. Ch.* **78**, 402. Viscosität bei 55°: 0,01964 g/cmsec (Th., *Soc.* **103**, 320). Oberflächenspannung zwischen 74,6° (37,8 dyn/cm) und 185° (27,9 dyn/cm): J. Absorptionsspektrum des Dampfes: Purvis, McCleland, *Soc.* **103**, 1096. Absorptionsspektrum von p-Chlor-anilin in Alkohol und alkoh. Salzsäure: Ley, v. Engelhardt, *Ph. Ch.* **74**, 52. Leicht löslich in flüssigem Ammoniak (Chablay, *A. ch.* [9] **1**, 515). Dichte und Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat bei 25°: Th. Elektrische Doppelbrechung von Lösungen in Benzol: Lippmann, *Z. El. Ch.* **17**, 16. Konduktometrische Titration von p-Chlor-anilin mit Salzsäure in wäßr. Lösung: de Rohden, *J. Chim. phys.* **13**, 299. Zerstäubungs-Elektrizität von p-Chlor-anilin enthaltenden Gemischen: Christiansen, *Ann. Phys.* [4] **51**, 539. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $9,9 \times 10^{-11}$ (bestimmt durch den aus der Verteilung zwischen Wasser und Benzol ermittelten Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids) (Flürscheim, *Soc.* **97**, 97), $5,8 \times 10^{-11}$ (bestimmt durch Leitfähigkeitstitration mit Salzsäure) (de R.). — Liefert beim Erhitzen mit Lithium auf 230° und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser Anilin und Spuren von Phenylcarbylamin (Spencer, Price, *Soc.* **97**, 388); Anilin entsteht auch beim Erhitzen mit Calcium auf 155° und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (Sp., P.). Addiert bei —75° 2 Mol Chlorwasserstoff (v. Korczyński, *B.* **43**, 1823). Gibt mit Salpetersäure (D: 1,52) in konz. Schwefelsäure bei —20° hauptsächlich 4-Chlor-3-nitro-anilin und geringe Mengen 4-Chlor-2-nitro-anilin (Lobry de Bruyn, *R.* **36**, 153; vgl. Claus, Stiebel, *B.* **20**, 1379). Gibt mit p-Chlor-nitrobenzol und Ätznatron bei 110—120° hauptsächlich 4.4′-Dichlor-azobenzol und wenig 2.6-Dichlor-phenazin-N-oxyd (Bamberger, Ham, *A.* **382**, 94). Liefert beim Erhitzen mit 2 Mol Benzoylchlorid in Gegenwart von Zinkchlorid zuerst auf 100—180°, später auf 200—220° und Kochen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Salzsäure je nach der Dauer der Hydrolyse 5-Chlor-2-benzoylamino-benzophenon oder 5-Chlor-2-amino-benzophenon als Hauptprodukt (Angel, *Soc.* **101**, 516). Gibt beim Erhitzen mit Benzaldehydcyanhydrin eine Verbindung $C_{35}H_{24}O_3N_2Cl_2$ (Bailey, McCombie, *Soc.* **101**, 2273). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 256999; *C.* **1913** I, 1077; *Frdl.* **11**, 462.

$C_6H_6NCl + HCl$. Adsorption an Arsentrisulfid: Freundlich, *Ph. Ch.* **73**, 397. Fällende Wirkung auf Arsentrisulfid-Sol: Fr. Hydrolyse: Flürscheim, *Soc.* **97**, 97. — $C_6H_6NCl + HBr + AuBr_3$. Dunkelrotbraune Prismen (Gutbier, Huber, *Z. anorg. Ch.* **85**, 380). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren. — $C_6H_6NCl + SbCl_3$. Pulver. F: 160—165° (Zers.); unlöslich in organischen Lösungsmitteln (May, *Soc.* **99**, 1385). — $2C_6H_6NCl + 2HCl + TeCl_4$. Grünlichgelbe, monokline Nadeln (G., Flury, *Z. anorg. Ch.* **86**, 175). Wird bei längerem Aufbewahren an der Luft bräunlich. — $2C_6H_6NCl + 2HBr + TeBr_4$. Rotgelbe, wahrscheinlich rhombische Krystalle (G., Fl.). — $2C_6H_6NCl + 2HCl + PdCl_2$. Dunkelorangefarbene Blättchen (G., Fellner, *Z. anorg. Ch.* **95**, 140). — $2C_6H_6NCl + 2HBr + OsBr_4$. Braunschwarze Nadeln (G., Mehler, *Z. anorg. Ch.* **89**, 325). — $2C_6H_6NCl + 2HCl + IrCl_4$. Schwarzbraune Nadeln (G., Ottenstein, *Z. anorg. Ch.* **89**, 349). — $2C_6H_6NCl + 2HBr + PtBr_4$. Rote Prismen (G., Rausch, *J. pr.* [2] **88**, 418). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_6H_6NCl + C_6H_3O_6N_3$. Rote Nadeln. F: 110—111° (korr.) (Sudborough, Beard, *Soc.* **97**, 781). — Salz der Brenzcatechinborsäure $C_6H_6NCl + [(C_6H_4O_2)_2B]H$. Zur Zusammensetzung vgl. Meulenhoff, *R.* **44**, 154. Krystalle (Böeseken, *R.* **37**, 191; M.). — Salz der 3.6-Dichlor-phthalsäure $2C_6H_6NCl + C_8H_4O_4Cl_2$. Hellgelbe Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 215° (Tingle, Bates, *Am. Soc.* **32**, 1323).

N-Methyl-4-chlor-anilin $C_7H_8NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 609)*. Gibt mit p-Chinon in wäßriger, schwach essigsaurer Lösung 2-[N-Methyl-4-chlor-anilino]-p-chinon, in alkoh. Lösung 2.5-Bis-[N-methyl-4-chlor-anilino]-p-chinon (Teutscher, *A.* **416**, 192, 199); mit Toluchinon entsteht in beiden Fällen 5-[N-Methyl-4-chlor-anilino]-2-methyl-benzochinon-(1.4) (T.). — Pikrat $C_7H_8NCl + C_6H_3O_7N_3$. Grünlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 153° (Meisenheimer, *B.* **52**, 1673). Leicht löslich in heißem Methanol, Alkohol und Benzol.

N.N-Dimethyl-4-chlor-anilin, 4-Chlor-dimethylanilin $C_8H_{10}NCl = C_6H_4Cl \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 609)*. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol 4-Chlor-anilin-hydrobromid mit 2 Mol Methanol im Rohr auf 145° (Ephraim, *B.* **47**, 1837). — Addition von Chlorwasserstoff: E. Beim Erwärmen von N.N-Dimethyl-4-chlor-anilin mit Formaldehyd und Salzsäure erhält man

5-Chlor-2-dimethylamino-benzylalkohol und 5-Chlor-2-dimethylamino-benzoesäure (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3466). — $C_8H_{10}NCl + 2HCl$. F: ca. 25° (E.). Dissoziationsdruck zwischen 0° und 32°: E.

[4-Chlor-anilino]-methansulfonsäure $C_7H_8O_3NClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 4-Chlor-anilin, Formaldehyd und $NaHSO_3$ in heißer wäßrig-alkoholischer Lösung (LEPETIT, *R. A. L.* [5] **26** I, 130; *C.* **47** I, 202). — $NaC_7H_7O_3NClS + H_2O$. Schuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

N-Benzal-4-chlor-anilin, Benzaldehyd-[4-chlor-anil] $C_{13}H_{10}NCl = C_6H_4Cl \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ *(S. 610)*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Benzalanilin bei der Behandlung mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff in der Kälte (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **85**, 389; vgl. indessen JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1429). — Einw. von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff: J., J. — $C_{13}H_{10}NCl + HCl$. Zerfällt an feuchter Luft rasch in Benzaldehyd und 4-Chlor-anilin-hydrochlorid (HANTZSCH, SCHWAB, *B.* **34**, 829; vgl. a. ST.).

N-[2-Chlor-benzal]-4-chlor-anilin, 2-Chlor-benzaldehyd-[4-chlor-anil] $C_{13}H_9NCl_2 = C_6H_4Cl \cdot N:CH \cdot C_6H_4Cl$ *(S. 610)*. F: 65—68° (F. MAYER, LEVIS, *B.* **52**, 1646).

N-[2-Nitro-benzal]-4-chlor-anilin, 2-Nitro-benzaldehyd-[4-chlor-anil] $C_{13}H_9O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Gelb. F: 92,5° (korr.) (SENIER, CLARKE, *Soc.* **105**, 1919). Ist thermotrop; die dimorphe bräunliche Form schmilzt 2° niedriger als die gelbe Form. — Lagert sich in Benzol-Lösung bei Einw. von Sonnenlicht in 2-Nitroso-benzoesäure-[4-chlor-anilid] um.

N-[6-Chlor-3-nitro-benzal]-4-chlor-anilin, 6-Chlor-3-nitro-benzaldehyd-[4-chlor-anil] $C_{13}H_8O_2N_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot N:CH \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-benzaldehyd und 4-Chlor-anilin bei 100° (F. MAYER, LEVIS, *B.* **52**, 1648). — Krystalle (aus Methanol). F: 124° bis 125°.

N-Cinnamal-4-chlor-anilin, Zimtaldehyd-[4-chlor-anil] $C_{15}H_{12}NCl = C_6H_4Cl \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtaldehyd und 4-Chlor-anilin bei kurzem Erwärmen (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1430). — Gelbliche Tafeln (aus Methanol). F: 107° (J., J.), 107° (korr.) (SENIER, GALLAGHER, *Soc.* **113**, 30). Ist thermotrop (S., G.).

N-Cinnamal-4-chlor-anilin-dichlorid $C_{15}H_{12}NCl_3$. *B.* Aus 1 Mol N-Cinnamal-4-chlor-anilin und etwas weniger als 1 Mol Chlor in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1430). — Gelbes Pulver. F: 158°. — Liefert beim Destillieren mit Salzsäure Zimtaldehyd und 4-Chlor-anilin.

3-[4-Chlor-phenyliminomethyl]-d-campher bezw. 3-[4-Chlor-anilinomethylen]-d-campher, „[4-Chlor-phenyl]-camphoformenamin" $C_{17}H_{20}ONCl =$ $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO \\ CH \cdot CH:N \cdot C_6H_4Cl\end{matrix}\right.$ bezw. $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO \\ C:CH \cdot NH \cdot C_6H_4Cl\end{matrix}\right.$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Campheroxalsäure *(Hptw. Bd. X, S. 796)* und 4-Chlor-anilin auf 155° bis 160° (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **32**, 1513). Durch Erhitzen von [4-Chlor-phenylimino]-[campheryl-(3)]-essigsäure (S. 308) (T., B.). — Krystalle (aus Ligroin + Aceton). F: 194° bis 195°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, schwer in Ligroin.

N-[4-Oxy-benzal]-4-chlor-anilin, 4-Oxy-benzaldehyd-[4-chlor-anil] $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Hellgelbe Tafeln (aus Benzol). F: 184—185° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **105**, 2467). Geht beim Reiben in eine kanariengelbe Form über, die bei 193° bis 194° (korr.) schmilzt und beim Aufbewahren verblaßt. Thermotropie und Phototropie: S., F.

N-Anisal-4-chlor-anilin, Anisaldehyd-[4-chlor-anil] $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 611)*. F: 93—94° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 1170).

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-[4-chlor-anil] $C_{17}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl \cdot N:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und 4-Chlor-anilin in Alkohol (SENIER, CLARKE, *Soc.* **99**, 2082). — Gelbe Nadeln. F: 158—159° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Petroläther, schwer in Äther. Thermotropie: S., CL.

N-[2-Oxy-3-methoxy-benzal]-4-chlor-anilin, 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-[4-chlor-anil] $C_{14}H_{12}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd und 4-Chlor-anilin in Alkohol (SENIER, SHEPHEARD, CLARKE, *Soc.* **101**, 1957). — Orangefarbene Nadeln (aus Petroläther). F: 111° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

N - [4 - Oxy - 3 - methoxy - benzal] - 4 - chlor - anilin, Vanillin - [4 - chlor - anil] $C_{14}H_{12}O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. Fast farblose Prismen (aus Benzol). F: 128—129° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* 107, 455). Beim Zerreiben entsteht eine dimorphe gelbliche Form. Thermotropie beider Formen: S., F. Beide Formen werden bei längerer Einw. von Licht dunkler.

Ameisensäure-[4-chlor-anilid], 4-Chlor-formanilid $C_7H_6ONCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CHO$ *(S. 611)*. *B.* Neben geringen Mengen Ameisensäure-[2-chlor-anilid] bei der Einw. von Chlor auf Formanilid in Eisessig (KING, ORTON, *Soc.* **99**, 1378). Gleichgewicht und Geschwindigkeit der Reaktion $C_6H_4Cl\cdot NH_2 + HCO_2H \rightleftharpoons C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CHO + H_2O$ in wäßr. Pyridin bei 100°: DAVIS, *Ph. Ch.* **78**, 362; D., RIXON, *Soc.* **107**, 733. — Thermische Analyse des Systems mit 2-Chlor-formanilid (Eutektikum bei ca. 64 Gew.-% 2-Chlor-formanilid und ca. 53°): KING, ORTON, *Soc.* **99**, 1381. — Hydrolyse durch Wasser bei 100°: D., *Ph. Ch.* **78**, 355.

Essigsäure-[4-chlor-anilid], 4-Chlor-acetanilid $C_8H_8ONCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 611)*. *B.* Aus 4-Chlor-anilin und Acetanhydrid in Benzol (LOBRY DE BRUYN, *R.* **36**, 127). Zur Bildung aus Acetanilid durch Einw. von Chlorkalk in Eisessig vgl. KING, ORTON, *Soc.* **99**, 1378. Zur Bildung aus N-Chlor-acetanilid vgl. den Artikel N-Chlor-acetanilid (S. 287 und *Hptw.*, *S. 562*). Beim Erhitzen von Malonsäure-mono-[4-chlor-anilid] auf den Schmelzpunkt (CHATTAWAY, MASON, *Soc.* **97**, 341). — E: 178,2° (L. DE B.). 100 g der gesättigten alkoholischen Lösung enthalten bei 10° 3,28 g, bei 20° 4,37 g, bei 30° 5,83g, bei 40° 7,73 g 4-Chlor-acetanilid (CH., LAMBERT, *Soc.* 107, 1770). Thermische Analyse des Systems mit 4-Chlor-2-nitro-anilin: L. DE B., *R.* **36**, 131. — Geschwindigkeit der Chlorierung in Eisessig und Essigsäure: ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1372; KIPPING, ORTON, RUHEMANN, LAPWORTH, HEWITT, *Chem. N.* **102**, 203, 214; O., *Chem. N.* **106**, 236. Liefert mit Salpetersäure (D: 1,50) bei —10° ausschließlich 4-Chlor-2-nitro-acetanilid (HOLLEMAN, *R.* **34**, 207; L. DE B., *R.* **36**, 133), mit absol. Salpetersäure unterhalb 0° 4-Chlor-2.6-dinitro-acetanilid (H., *R.* **34**, 207 Anm.; L. DE B., *R.* **36**, 128).

Chloressigsäure-[4-chlor-anilid] $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$ *(S. 612)*. Nadeln (aus Alkohol). F: 169° (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 241). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leicht löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser. — Bei der Reaktion mit Kaliumrhodanid in alkoh. Lösung erhält man Rhodanessigsäure-[4-chlor-anilid].

Essigsäure-[N-methyl-4-chlor-anilid], N-Methyl-4-chlor-acetanilid $C_9H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 612)*. Krystalle (aus Wasser). F: 94° (MEISENHEIMER, *B.* **52**, 1674).

Propionsäure-[4-chlor-anilid] $C_9H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot C_2H_5$ *(S. 612)*. *B.* Bei der Einw. der berechneten Menge einer konz. Chlorkalk-Lösung auf Propionsäureanilid in Eisessig, neben anderen Produkten (KING, ORTON, *Soc.* **99**, 1379).

Stearinsäure-[4-chlor-anilid] $C_{24}H_{40}ONCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. einer konz. Chlorkalk-Lösung auf Stearinsäureanilid in Eisessig, neben anderen Produkten (KING, ORTON, *Soc.* **99**, 1378, 1380). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 101—102°.

Benzoesäure - [4 - chlor - anilid] $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 612)*. *B.* Bei der Einw. der berechneten Menge einer konz. Chlorkalk-Lösung auf Benzanilid in Eisessig, neben anderen Produkten (KING, ORTON, *Soc.* **99**, 1379). — Thermische Analyse des Systems mit Benzoesäure-[2-chlor-anilid]: K., O. — Geschwindigkeit der Chlorierung in Eisessig durch N.2.4-Trichlor-acetanilid und Salzsäure: ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1377.

Benzoesäure-[4-chlor-phenylimid]-chlorid, N-[4-Chlor-phenyl]-benzimidchlorid $C_{13}H_9NCl_2 = C_6H_4Cl\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$ *(S. 613)*. Gibt bei der Einw. von Kaliumcyanid α-[4-Chlor-phenylimino]-phenylessigsäurenitril (MUMM, *B.* **43**, 893).

2-Nitroso-benzoesäure-[4-chlor-anilid] $C_{13}H_9O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO$. *B.* Durch Einw. von Sonnenlicht auf eine Lösung von N-[2-Nitro-benzal]-4-chlor-anilin in Benzol (SENIER, CLARKE, *Soc.* **105**, 1920). — Zersetzt sich oberhalb 170°.

Oxalsäure - nitril - [N.N'- bis - (4 - chlor - phenyl) - amidin], N.N' - Bis - [4 - chlor - phenyl]-cyanformamidin, 4.4'-Dichlor-hydrocyancarbodiphenylimid $C_{14}H_9N_3Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot N:C(CN)\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-thioharnstoff durch Behandeln mit Bleicarbonat und Kaliumcyanid (BAYER & Co., D.R.P. 277396; *C.* **1914 II**, 675; *Frdl.* **12**, 258). — F: 175°. — Liefert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Benzol 5-Chlor-isatin-[4-chlor-anil]-(2).

Malonsäure - mono - [4 - chlor - anilid], N - [4 - Chlor - phenyl] - malonamidsäure, 4-Chlor-malonanilsäure $C_9H_8O_3NCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester durch Verseifung (CHATTAWAY, MASON, *Soc.* **97**, 341). — Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: ca. 168° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in heißem Wasser. — Geht beim Schmelzen in 4-Chlor-acetanilid über.

Malonsäure-äthylester-[4-chlor-anilid], 4-Chlor-malonanilsäure-äthylester $C_{11}H_{12}O_3NCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Malonsäurediäthylester mit 4-Chlor-anilin (CHATTAWAY, MASON, *Soc.* **97**, 341). — Prismen (aus Alkohol). F: 97°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser.

Malonsäure-bis-[4-chlor-anilid], N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-malonamid, 4.4'-Dichlor-malonanilid $C_{15}H_{12}O_2N_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Kochen von Malonsäurediäthylester mit 4-Chlor-anilin (CHATTAWAY, MASON, *Soc.* **97**, 340). — Nadeln (aus Alkohol). F: 261° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig.

[d-Camphersäure]-α-[4-chlor-anilid], N-[4-Chlor-phenyl]-α-campheramidsäure $C_{16}H_{20}O_3NCl = \begin{matrix} H_2C\text{———}C(CH_3)(CO_2H) \\ | \\ H_2C\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_4Cl) \end{matrix} \!\!> C(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Camphersäure-anhydrid und 4-Chlor-anilin im Rohr auf 150—180° (WOOTTON, *Soc.* **97**, 415), neben N-[4-Chlor-phenyl]-camphersäureimid (SINGH, SINGH, *Soc.* **1927**, 1996). — Nadeln (aus Alkohol). F: 197° (S., S.). Löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Äther (S., S.). $[\alpha]_D^{18}$: +58,8° (in Methanol; c = 0,7), +51,3° (in Alkohol; c = 0,5), +38,5° (in Aceton; c = 0,6), +48,9° (in Methyläthylketon; c = 0,5) (S., S.).

4-Chlor-phenylharnstoff $C_7H_7ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 615)*. Liefert mit Chlor in Eisessig in Gegenwart von überschüssigem krystallisiertem Natriumacetat unter Kühlung zuerst N'-Chlor-N-[4-chlor-phenyl]-harnstoff (CHATTAWAY, CHANEY, *Soc.* **97**, 294); bei weiterem Einleiten von Chlor erhält man je nach den Bedingungen eine gelbe, viscose Flüssigkeit (N.N'.N'-Trichlor-N-[4-chlor-phenyl]-harnstoff?), N'.N'-Dichlor-N-[2.4-dichlor-phenyl]-harnstoff oder N'-Chlor-N-[2.4.6-trichlor-phenyl]-harnstoff.

N'-Chlor-N-[4-chlor-phenyl]-harnstoff $C_7H_6ON_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot NHCl$. *B.* Beim langsamen Einleiten von Chlor in eine gekühlte Lösung von Phenylharnstoff oder 4-Chlor-phenylharnstoff in Eisessig in Gegenwart von überschüssigem krystallisiertem Natriumacetat (CHATTAWAY, CHANEY, *Soc.* **97**, 294). — Nadeln (aus Chloroform). Zersetzt sich bei 122°. — Macht aus Jodwasserstoffsäure quantitativ Jod frei und geht dabei in 4-Chlor-phenylharnstoff über.

N'.N'-Dichlor-N-[4-chlor-phenyl]-harnstoff $C_7H_5ON_2Cl_3 = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot NCl_2$. *B.* Bei raschem Zugeben der berechneten Menge einer wäßr. Lösung von unterchloriger Säure zu einer Lösung von Phenylharnstoff in Eisessig (CHATTAWAY, CHANEY, *Soc.* **97**, 295). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Erweicht bei ca. 85°. F: ca. 90° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig.

N-[4-Chlor-phenyl]-N'-carbaminyl-guanidin, [4-Chlor-phenylguanyl]-harnstoff $C_8H_9ON_4Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Einw. von Chlorwasserstoff oder konz. Salzsäure auf 4-Chlor-benzoldiazodicyandiamid $C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CN$ (Syst. No. 2228) in alkoh. Suspension (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 238). — Krystalle (aus Wasser). F: 125°. Löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther. — Liefert mit Acetanhydrid N-[4-Chlor-phenyl]-N-acetyl-N'-carbaminyl-guanidin. Gibt ein in Säuren und Ammoniak leicht lösliches Silbersalz. — $C_8H_9ON_4Cl + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 172—173°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther und Benzol. — $2C_8H_9ON_4Cl + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen. — Pikrat $C_8H_9ON_4Cl + C_6H_3O_7N_3$. F: 195°.

N-[4-Chlor-phenyl]-N'-cyan-guanidin $C_8H_7N_4Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CN$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Suspension von 4-Chlor-benzoldiazodicyandiamid $C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CN$ und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 251). — Blättchen. F: 197—198°. Löslich in Wasser und Alkohol und in Alkali.

N-[4-Chlor-phenyl]-N-acetyl-N'-carbaminyl-guanidin, [N-(4-Chlor-phenyl)-N-acetyl-guanyl]-harnstoff $C_{10}H_{11}O_2N_4Cl = C_6H_4Cl\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf [4-Chlor-phenylguanyl]-harnstoff (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 240). — Prismen (aus Essigester). F: 150—151°. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Petroläther, schwer löslich in Benzol, löslich in Essigester.

N-Allyl-N'-[4-chlor-phenyl]-thioharnstoff $C_{10}H_{11}N_2ClS = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. Liefert mit Acetylchlorid in Benzol N-Allyl-N'-[4-chlor-phenyl]-N'-acetyl-thioharnstoff (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 138). Beim Erwärmen mit Acetylchlorid entsteht 2-[4-Chlor-phenylimino]-5-methyl-thiazolidin (Syst. No. 4271).

N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-thioharnstoff, 4.4'-Dichlor-symm.-diphenylthioharnstoff, 4.4'-Dichlor-thiocarbanilid $C_{13}H_{10}N_2Cl_2S = (C_6H_4Cl\cdot NH)_2CS$ *(S. 616)*. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol 4-Chlor-anilin und $^1/_2$ Mol Pyridin mit Schwefelkohlenstoff (FRY, *Am. Soc.*

35, 1541). In fast quantitativer Ausbeute beim Umsetzen von 1 Mol 4-Chlor-anilin, 2 Mol Pyridin und $^1/_2$ Mol Jod mit Schwefelkohlenstoff (F., *Am. Soc.* 35, 1544). — F: 168° (F.). — Liefert beim Erhitzen mit Eisenpulver in Paraffinöl auf 280° 4-Chlor-benzonitril (BAYER & Co., D.R.P. 259363; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 203).

N-Allyl-N'-[4-chlor-phenyl]-N'-acetyl-thioharnstoff $C_{12}H_{13}ON_2ClS = C_6H_4Cl\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus N-Allyl-N'-[4-chlor-phenyl]-thioharnstoff und Acetylchlorid in Benzol (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 138). — Krystalle (aus Benzol). F: 84°. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Allylsenföl und 4-Chlor-acetanilid.

4-Chlor-phenylisothiocyanat, 4-Chlor-phenylsenföl $C_7H_4NClS = C_6H_4Cl\cdot N:CS$ *(S. 616). Darst.* Zu einem Gemisch von 249 g Thiophosgen und 3,5 Liter Wasser gibt man unter kräftigem Rühren allmählich 255 g 4-Chlor-anilin, wäscht das abgeschiedene Öl mit 10%iger Salzsäure und destilliert mit überhitztem Wasserdampf; Ausbeute ca. 75% der Theorie (Organic Syntheses Coll. Vol. **1** [New York 1932], S. 159). — Beim Erhitzen mit Eisenpulver in Paraffinöl auf 290° entsteht 4-Chlor-benzonitril (BAYER & Co., D.R.P. 259364; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 204).

Rhodanessigsäure-[4-chlor-anilid] $C_9H_7ON_2ClS = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Kaliumrhodanid auf Chloressigsäure-[4-chlor-anilid] in alkoh. Lösung (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 242). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol. — Geht beim Kochen mit Wasser oder bei Einw. von heißem Eisessig in 2-Imino-3-[4-chlor-phenyl]-thiazolidon-(4) (Syst. No. 4298) über.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-[4-chlor-anilid] $C_{17}H_{12}O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit 4-Chlor-anilin und Phosphortrichlorid oder Thionylchlorid in einem indifferenten Lösungsmittel (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 293897; *C.* **1916** II, 617; *Frdl.* **12**, 912). — Blättchen (aus o-Dichlorbenzol). F: 258—259°. In der Hitze löslich in Nitrobenzol, o-Dichlorbenzol und Solventnaphtha, schwer löslich in Xylol, Eisessig und Essigester. Löst sich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 256999, 258654; *C.* **1913** I, 1077, 1642; *Frdl.* **11**, 462, 465.

d-Weinsäure-bis-[4-chlor-anilid] $C_{16}H_{14}O_4N_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Chlor-anilin mit Weinsäure auf 150—160° oder mit Weinsäuredimethylester auf 130—140° (FRANKLAND, TWISS, *Soc.* **97**, 159). — Nadeln (aus Pyridin + Alkohol). F: 276° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: +227,1° (in Pyridin; p = 4,6), +196° (in Methanol; p = 0,2).

Oximinoessigsäure-[4-chlor-anilid] $C_8H_7O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 4-Chlor-anilin und Chloralhydrat mit einer schwefelsauren Lösung von Hydroxylaminsulfat (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 238; GEIGY A.-G., D.R.P. 313725; *C.* **1919** IV, 665; *Frdl.* **13**, 448). — F: 165°. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 80—95° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser 5-Chlor-isatin.

α-[4-Chlor-phenylimino]-phenylessigsäurenitril $C_{14}H_9N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot N:C(CN)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von Benzoesäure-[4-chlor-phenylimid]-chlorid in Äther oder Ligroin mit Kaliumcyanid-Lösung (MUMM, *B.* **43**, 893). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 94°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther, unlöslich in Wasser.

[4-Chlor-phenylimino]-[campheryl-(3)]-essigsäure bezw. **[4-Chlor-anilino]-[campheryliden-(3)]-essigsäure**, „[4-Chlor-phenyl]-camphoformenamincarbonsäure" $C_{18}H_{20}O_3NCl = C_8H_{14}\langle{CO \atop CH\cdot C(:N\cdot C_6H_4Cl)\cdot CO_2H}$ bezw. $C_8H_{14}\langle{CO \atop C:C(NH\cdot C_6H_4Cl)\cdot CO_2H}$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von Campheroxalsäure *(Hptw. Bd. X, S. 796)* und 4-Chlor-anilin in Benzol (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **32**, 1512). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 182—183°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigester und Benzol, schwer in Ligroin. Löst sich in Sodalösung. — Geht beim Erhitzen in 3-[4-Chlor-phenyliminomethyl]-d-campher (S. 305) über.

4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-[4-chlor-anilid] $C_{12}H_9O_2NCl_2S = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und 4-Chlor-anilin in Gegenwart von Pyridin in äther. Lösung (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1819). — Nadeln. F: 148°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig.

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-[4-chlor-anilid] $C_{12}H_9O_2NClBrS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und 4-Chlor-anilin in Gegenwart von Pyridin in äther. Lösung (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1820). — Prismen. F: 138°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig.

4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-[N.4-dichlor-anilid] $C_{12}H_8O_2NCl_3S = C_6H_4Cl \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Einw. von unterchloriger Säure auf 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-[4-chlor-anilid] in Chloroform (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1819). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 127°.

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-[N.4-dichlor-anilid] $C_{12}H_8O_2NCl_2BrS = C_6H_4Cl \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Einw. von unterchloriger Säure auf 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-[4-chlor-anilid] in Chloroform (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1820). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 142°.

4-Fluor-3-chlor-anilin $C_6H_5NClF = C_6H_3FCl \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4-Fluor-3-chlor-1-nitro-benzol mit Zinn und Salzsäure (RINKES, *C.* **1914** II, 1432). — Tafeln. E: 43,9°.

2.4-Dichlor-anilin $C_6H_5NCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH_2$ *(S. 621)*. *B.* Aus N.N-Dichlor-anilin durch Einw. von äther. Salzsäure (GOLDSCHMIDT, *B.* **46**, 2733). Durch Einw. von Säuren oder Alkalien auf das Dichlorid des N-Benzal-2-chlor-anilins (S. 298) (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1430). — Absorptionsspektrum des Dampfes und der neutralen und sauren alkoholischen Lösungen: PURVIS, *Soc.* **103**, 1641, 1647. — Thermische Analyse des Systems mit Diphenylamin (Eutektikum bei 44 Gew.-% 2.4-Dichlor-anilin und 30°): GIUA, CHERCHI, *G.* **49** II, 280. Dichte und Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat bei 25°: THOLE, *Soc.* **103**, 320. — Addiert bei —75° $2^1/_2$ Mol HCl (v. KORCZYŃSKI, *B.* **43**, 1823). Liefert mit der äquimolekularen Menge N-Chlor-4-nitro-acetanilid in Eisessig in Gegenwart von wenig Salzsäure 2.4.6-Trichlor-anilin (ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1192). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: AGFA, D. R. P. 251843; *C.* **1912** II, 1591; *Frdl.* **11**, 379; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 256999; *C.* **1913** I, 1077; *Frdl.* **11**, 462. — Physiologisches Verhalten: HEUBNER, *Ar. Pth.* **72**, 265. — $C_6H_5NCl_2 + HBr + AuBr_3$. Schwarze Krystalle (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 381). — $2C_6H_5NCl_2 + 2HCl + TeCl_4$. Orangerote und rubinrote, wahrscheinlich trikline Krystalle (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 184). — $2C_6H_5NCl_2 + 2HBr + OsBr_4$. Schwarze Nadeln (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 325). — $2C_6H_5NCl_2 + 2HBr + PtBr_4$. Dunkelrote Tafeln (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 418). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_6H_5NCl_2 + C_6H_3O_6N_3$. Hellrote Nadeln. F: 91° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 781).

N-Methyl-2.4-dichlor-anilin $C_7H_7NCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-anilin und Methyljodid auf dem Wasserbad (TEUTSCHER, *A.* **416**, 190). Durch Reduktion von N-Nitroso-N-methyl-2.4-dichlor-anilin mit Zinn und Salzsäure (T.). — Säulen. F: 25° (T.). — Gibt mit p-Chinon in siedendem Alkohol unter Zusatz von wenig Wasserstoffperoxyd 2.5-Bis-[N-methyl-2.4-dichlor-anilino]-p-chinon (T., *A.* **416**, 201). — Chloroplatinat. Orangebraune Nadeln. F: 197—198° (Zers.) (BÜLOW, NEBER, *B.* **49**, 2195).

N-[2-Chlor-benzal]-2.4-dichlor-anilin, 2-Chlor-benzaldehyd-[2.4-dichlor-anil] $C_{13}H_8NCl_3 = C_6H_3Cl_2 \cdot N:CH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 2-Chlor-benzaldehyd und 2.4-Dichlor-anilin bei 100° (F. MAYER, LEVIS, *B.* **52**, 1647). — Krystalle (aus Methanol und Benzol). F: 97° bis 98°.

Glutacondialdehyd-bis-[2.4-dichlor-anil] bezw. **1-[2.4-Dichlor-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[2.4-dichlor-anil]** $C_{17}H_{12}N_2Cl_4 = C_6H_3Cl_2 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_3Cl_2$ bezw. $C_6H_3Cl_2 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus 2.4-Dichlor-anilin, Pyridin und Bromcyan in Äther (BAYER & Co., D.R.P. 216991; *C.* **1910** I, 313; *Frdl.* **9**, 286). — $C_{17}H_{12}N_2Cl_4 + HBr$. Rote Nadeln. F: 157°. Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen: B. & Co.

Essigsäure-[2.4-dichlor-anilid], 2.4-Dichlor-acetanilid $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 622)*. *B.* Durch Chlorieren von Acetanilid mit Kaliumchlorat und Salzsäure (WILLGERODT, BÖLLERT, *B.* **43**, 2641). Beim Erhitzen von Malonsäure-mono-[2.4-dichlor-anilid] auf den Schmelzpunkt (CHATTAWAY, MASON, *Soc.* **97**, 342). — 100 g der gesättigten alkoholischen Lösung enthalten bei 10° 3,01 g, bei 20° 4,19 g, bei 30° 5,86 g, bei 40° 8,28 g 2.4-Dichlor-acetanilid (CHATTAWAY, LAMBERT, *Soc.* **107**, 1770). Bei 16° lösen sich 6,4 g in 100 cm^3 Eisessig und 0,8 g in 100 cm^3 50%iger Essigsäure (ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1192). — Geschwindigkeit der Chlorierung in Essigsäure: KIPPING, ORTON, RUHEMANN, LAPWORTH, HEWITT, *Chem. N.* **102**, 203, 214. — Physiologisches Verhalten: HEUBNER, *Ar. Pth.* **72**, 265.

Essigsäure-[N-methyl-2.4-dichlor-anilid], N-Methyl-2.4-dichlor-acetanilid $C_9H_9ONCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-2.4-dichlor-anilin durch Kochen mit Acetanhydrid (BÜLOW, NEBER, *B.* **49**, 2194) oder durch Einw. von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (TEUTSCHER, *A.* **416**, 192). — Tafeln (aus Ligroin). F: 90° (B., N.), 88° (T.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (B., N.; T.), weniger löslich in heißem Ligroin (B., N.), unlöslich in Wasser (T.).

Benzoesäure-[2.4-dichlor-anilid] $C_{13}H_9ONCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 622)*. *B.* Bei der Einw. von Chlorkalk auf Benzanilid in Eisessig (KING, ORTON, *Soc.* **99**, 1378, 1380).

2-Nitro-benzoesäure-[2.4-dichlor-anilid] $C_{13}H_8O_3N_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzoesäurechlorid und 2.4-Dichlor-anilin in Äther in Gegenwart von Pyridin oder einer konz. Sodalösung (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 94). — Tafeln (aus Alkohol). F: 153,5°.

3-Nitro-benzoesäure-[2.4-dichlor-anilid] $C_{13}H_8O_3N_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Tafeln (aus Eisessig). F: 183° (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 95).

4-Nitro-benzoesäure-[2.4-dichlor-anilid] $C_{13}H_8O_3N_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Unbeständige, fast farblose Nadeln und beständige, gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 174° (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 96). Leicht löslich in siedendem Eisessig, schwerer in siedendem Alkohol.

Malonsäure-mono-[2.4-dichlor-anilid], N-[2.4-Dichlor-phenyl]-malonamidsäure, 2.4-Dichlor-malonanilsäure $C_9H_7O_3NCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester durch Verseifung (CHATTAWAY, MASON, *Soc.* **97**, 342). — Prismen (aus Alkohol). F: ca. 164° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. — Geht beim Schmelzen in 2.4-Dichlor-acetanilid über.

Malonsäure-äthylester-[2.4-dichlor-anilid], 2.4-Dichlor-malonanilsäure-äthylester $C_{11}H_{11}O_3NCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 2.4-Dichlor-anilin und Malonsäurediäthylester (CHATTAWAY, MASON, *Soc.* **97**, 342). — Prismen (aus Alkohol). F: 81°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig.

Malonsäure-bis-[2.4-dichlor-anilid], N.N'-Bis-[2.4-dichlor-phenyl]-malonamid, 2.4.2'.4'-Tetrachlor-malonanilid $C_{15}H_{10}O_2N_2Cl_4 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Beim Kochen von 2.4-Dichlor-anilin mit Malonsäurediäthylester (CHATTAWAY, MASON, *Soc.* **97**, 342). — Krystalle (aus Eisessig). F: 214°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, löslich in siedendem Eisessig.

2.4-Dichlor-carbanilsäuremethylester $C_8H_7O_2NCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei langsamem Zugeben von Chlorameisensäuremethylester zu 2.4-Dichlor-anilin und Pyridin in trocknem Äther (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 98). — Nadeln (aus Alkohol). F: 70,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

2.4-Dichlor-carbanilsäureäthylester $C_9H_9O_2NCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 89° (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 98). Leicht löslich in Alkohol.

2.4-Dichlor-phenylharnstoff $C_7H_6ON_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 623)*. Liefert mit Chlor in Eisessig je nach den Bedingungen N'.N'-Dichlor-N-[2.4-dichlor-phenyl]-harnstoff oder N'-Chlor-N-[2.4.6-trichlor-phenyl]-harnstoff (CHATTAWAY, CHANEY, *Soc.* **97**, 296). Gibt mit der äquimolekularen Menge N'.N'-Dichlor-N-[2.4-dichlor-phenyl]-harnstoff in warmem Eisessig N'-Chlor-N-[2.4-dichlor-phenyl]-harnstoff.

N'-Chlor-N-[2.4-dichlor-phenyl]-harnstoff $C_7H_5ON_2Cl_3 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot NHCl$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 2.4-Dichlor-phenylharnstoff und N'.N'-Dichlor-N-[2.4-dichlor-phenyl]-harnstoff in warmem Eisessig (CHATTAWAY, CHANEY, *Soc.* **97**, 295). — Nadeln (aus Chloroform). Zersetzt sich bei 132°. Schwer löslich in heißem Chloroform.

N'.N'-Dichlor-N-[2.4-dichlor-phenyl]-harnstoff $C_7H_4ON_2Cl_4 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot NCl_2$. *B.* Man löst Phenylharnstoff in der 12—15-fachen Gewichtsmenge Eisessig, gibt 2 Äquivalente krystallisiertes Natriumacetat zu und leitet in die Flüssigkeit Chlor bis zur Sättigung ein (CHATTAWAY, CHANEY, *Soc.* **97**, 296); entsteht in analoger Weise aus 4-Chlor-phenylharnstoff und aus 2.4-Dichlor-phenylharnstoff. — Gelbliche Prismen (aus Chloroform). F: 76°. Zersetzt sich ab 100—105° langsam, bei 120° explosionsartig. — Bei langsamem Eindampfen der Lösung in Chloroform entsteht N.N'-Dichlor-N-[2.4-dichlor-phenyl]-harnstoff. Liefert mit einer äquimolekularen Menge 2.4-Dichlor-phenylharnstoff in warmem Eisessig N'-Chlor-N-[2.4-dichlor-phenyl]-harnstoff.

N.2.4-Trichlor-acetanilid $C_8H_6ONCl_3 = C_6H_3Cl_2\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 623)*. Zur Chlorierung von Phenolen und Aminen durch N.2.4-Trichlor-acetanilid vgl. ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1186, 1371, 1375.

N.N'-Dichlor-N-[2.4-dichlor-phenyl]-harnstoff $C_7H_4ON_2Cl_4 = C_6H_3Cl_2 \cdot NCl \cdot CO \cdot NHCl$. *B.* Bei langsamem Eindampfen einer Lösung von N'.N'-Dichlor-N-[2.4-dichlor-phenyl]-harnstoff in Chloroform (CHATTAWAY, CHANEY, *Soc.* 97, 297). — Wurde nicht rein erhalten. Farblose Prismen. F: ca. 80—85°. — Geht leicht in N'-Chlor-N-[2.4.6-trichlor-phenyl]-harnstoff über.

4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-[2.4-dichlor-anilid] $C_{12}H_8O_2NCl_3S = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und 2.4-Dichlor-anilin in Gegenwart von Pyridin in äther. Lösung (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* 107, 1819). — Tafeln. F: 108°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig.

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-[2.4-dichlor-anilid] $C_{12}H_8O_2NCl_2BrS = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$. Prismen. F: 134° (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* 107, 1820). Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig.

4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-[N.2.4-trichlor-anilid] $C_{12}H_7O_2NCl_4S = C_6H_3Cl_2 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Einw. von unterchloriger Säure auf 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-[2.4-dichlor-anilid] in Chloroform (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* 107, 1819). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 100°.

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-[N.2.4-trichlor-anilid] $C_{12}H_7O_2NCl_3BrS = C_6H_3Cl_2 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Einw. von unterchloriger Säure auf 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-[2.4-dichlor-anilid] in Chloroform (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* 107, 1820). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 97°.

N-Nitroso-N-methyl-2.4-dichlor-anilin, Methyl-[2.4-dichlor-phenyl]-nitrosamin $C_7H_6ON_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot N(CH_3) \cdot NO$. *B.* Aus N-Methyl-2.4-dichlor-anilin durch Einw. von Natriumnitrit in Salzsäure (BÜLOW, NEBER, *B.* 49, 2195; TEUTSCHER, *A.* 416, 191). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 54° (B., N.), 50,5° (T.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (T.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure ein bräunliches Öl (N-Methyl-N-[2.4-dichlor-phenyl]-hydrazin ?), bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure N-Methyl-2.4-dichlor-anilin (T.).

2.5-Dichlor-anilin $C_6H_5NCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH_2$ *(S. 625)*. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: AGFA, D. R. P. 251843; *C.* 1912 II, 1591; *Frdl.* 11, 379; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 256999; *C.* 1913 I, 1077; *Frdl.* 11, 462.

N-Methyl-2.5-dichlor-anilin $C_7H_7NCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2.5-Dichlor-anilin mit 1 Mol Dimethylsulfat (BÜLOW, NEBER, *B.* 49, 2201). — Öl.

Essigsäure-[N-methyl-2.5-dichlor-anilid], N-Methyl-2.5-dichlor-acetanilid $C_9H_9ONCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von N-Methyl-2.5-dichlor-anilin mit Essigsäureanhydrid (BÜLOW, NEBER, *B.* 49, 2201). — Krystalle (aus Ligroin). F: 69° bis 70°.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-[2.5-dichlor-anilid] $C_{17}H_{11}O_2NCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und 2.5-Dichlor-anilin mit Thionylchlorid in Xylol auf 120—130° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 293897; *C.* 1916 II, 617; *Frdl.* 12, 912). — Nadeln (aus Alkohol). F: 246—247°. In der Hitze löslich in Alkohol, Xylol, Chlorbenzol und Solventnaphtha, schwer löslich in Essigester und Tetrachlorkohlenstoff. Löst sich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 256999, 258654; *C.* 1913 I, 1077, 1642; *Frdl.* 11, 462, 465.

Oximinoessigsäure-[2.5-dichlor-anilid] $C_8H_6O_2N_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH{:}N \cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 2.5-Dichlor-anilin und Chloralhydrat mit einer schwefelsauren Lösung von Hydroxylaminsulfat (SANDMEYER, *Helv.* 2, 239; GEIGY A.-G., D. R. P. 313725; *C.* 1919 IV, 665; *Frdl.* 13, 449). — F: 163°. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 90—105° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser 4.7-Dichlor-isatin.

N-Nitroso-N-methyl-2.5-dichlor-anilin, Methyl-[2.5-dichlor-phenyl]-nitrosamin $C_7H_6ON_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot N(CH_3) \cdot NO$. *B.* Aus N-Methyl-2.5-dichlor-anilin durch Einw. von Natriumnitrit in Salzsäure (BÜLOW, NEBER, *B.* 49, 2202). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 66—67°.

3.4-Dichlor-anilin $C_6H_5NCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH_2$ *(S. 626)*. *B.* Durch Reduktion von 4.5-Dichlor-3-jod-1-nitro-benzol mit Ammoniumsulfid in alkoh. Lösung (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] 22 I, 835). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 256999; *C.* 1913 I, 1077; *Frdl.* 11, 462.

Oximinoessigsäure-[3.4-dichlor-anilid] $C_8H_6O_2N_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH{:}N \cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 3.4-Dichlor-anilin und Chloralhydrat mit einer schwefelsauren Lösung von Hydroxylaminsulfat (SANDMEYER, *Helv.* 2, 239). — F: 158°. — Liefert beim

Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 95—110° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser 4.5-Dichlor-isatin und 5.6-Dichlor-isatin.

3.5-Dichlor-anilin $C_6H_5NCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH_2$ *(S. 626)*. *B.* Durch Reduktion von 3.5-Dichlor-1-nitro-benzol mit Eisen und Salzsäure (WILLSTÄTTER, SCHUDEL, *B.* **51**, 785) oder mit Zinn und Salzsäure (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** I, 826; WILLGERODT, WILCKE, *B.* **43**, 2754). — F: 51,5° (K., C.). — Addiert bei —75° 2 Mol HCl (v. KORCZYŃSKI, *B.* **43**, 1823). Beim Behandeln mit viel Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur erhält man 3.5-Dichlor-phenol (BLANKSMA, *R.* **27**, 29), 2.6.3'.5'-Tetrachlor-4-oxy-azobenzol, 3.5-Dichlor-2.4-bis-[3.5-dichlor-benzolazo]-phenol und 3.5-Dichlor-4-nitro-phenol (W., SCH.; vgl. HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1927**, 2216).

Oximinoessigsäure-[3.5-dichlor-anilid] $C_8H_6O_2N_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH{:}N\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 3.5-Dichlor-anilin und Chloralhydrat mit einer schwefelsauren Lösung von Hydroxylaminsulfat (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 239). — F: 185°. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 90—105° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser 4.6-Dichlor-isatin.

2.4.6-Trichlor-anilin $C_6H_4NCl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot NH_2$ *(S. 627)*. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 2.4-Dichlor-anilin und N-Chlor-4-nitro-acetanilid in Eisessig in Gegenwart von wenig Salzsäure (ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1192). Aus N.N-Dichlor-anilin durch Einw. von äther. Salzsäure (GOLDSCHMIDT, *B.* **46**, 2733). — Dichte und Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat bei 25°: THOLE, *Soc.* **103**, 320. — Addiert bei —75° $2^1/_2$ Mol HCl (v. KORCZYŃSKI, *B.* **43**, 1823). Reagiert nicht mit 2-Chlor-benzaldehyd (F. MAYER, LEVIS, *B.* **52**, 1647). — Physiologisches Verhalten: HEUBNER, *Ar. Pth.* **72**, 265. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_6H_4NCl_3 + C_6H_3O_6N_3$. Gelbbraune Nadeln. F: 93—94° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 781).

Essigsäure-[2.4.6-trichlor-anilid], 2.4.6-Trichlor-acetanilid $C_8H_6ONCl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 628)*. *B.* In geringer Menge aus Acetanilid beim Chlorieren mit Kaliumchlorat und Salzsäure, neben 2.4-Dichlor-acetanilid (WILLGERODT, BÖLLERT, *B.* **43**, 2641). Aus 2.4.6-Trichlor-malonanilsäure beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (CHATTAWAY, MASON, *Soc.* **97**, 343). — Physiologisches Verhalten: HEUBNER, *Ar. Pth.* **72**, 265.

Malonsäure-mono-[2.4.6-trichlor-anilid], N-[2.4.6-Trichlor-phenyl]-malonamidsäure, 2.4.6-Trichlor-malonanilsäure $C_9H_6O_3NCl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester durch Verseifung (CHATTAWAY, MASON, *Soc.* **97**, 343). — Nadeln (aus Wasser). F: ca. 172° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in heißem Wasser. — Geht beim Schmelzen in 2.4.6-Trichlor-acetanilid über.

Malonsäure-äthylester-[2.4.6-trichlor-anilid], 2.4.6-Trichlor-malonanilsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_3NCl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 2.4.6-Trichlor-anilin mit Malonsäurediäthylester (CHATTAWAY, MASON, *Soc.* **97**, 343). — Prismen (aus Alkohol). F: 141°. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

Malonsäure-bis-[2.4.6-trichlor-anilid], N.N'-Bis-[2.4.6-trichlor-phenyl]-malonamid, 2.4.6.2'.4'.6'-Hexachlor-malonanilid $C_{15}H_8O_2N_2Cl_6 = C_6H_2Cl_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Cl_3$. *B.* Beim Kochen von 2.4.6-Trichlor-anilin mit Malonsäurediäthylester (CHATTAWAY, MASON, *Soc.* **97**, 342). — Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 306° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Eisessig, fast unlöslich in Alkohol.

2.4.6-Trichlor-phenylharnstoff $C_7H_5ON_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Kaliumjodid auf eine Suspension von N'-Chlor-N-[2.4.6-trichlor-phenyl]-harnstoff in Eisessig bei schneller Entfernung des freigemachten Jods mit Natriumsulfit-Lösung (CHATTAWAY, CHANEY, *Soc.* **97**, 298). — Krystalle (aus Alkohol). F: 250°. Zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur. — Liefert beim Chlorieren in Eisessig je nach den Bedingungen N.N'-Dichlor-N-[2.4.6-trichlor-phenyl]-harnstoff oder N.N'.N'-Trichlor-N-[2.4.6-trichlor-phenyl]-harnstoff.

N'-Chlor-N-[2.4.6-trichlor-phenyl]-harnstoff $C_7H_4ON_2Cl_4 = C_6H_2Cl_3\cdot NH\cdot CO\cdot NHCl$. *B.* Durch längeres Einleiten von Chlor in eine Lösung von Phenylharnstoff, 4-Chlor-phenylharnstoff oder 2.4-Dichlor-phenylharnstoff in Eisessig unterhalb 20° (CHATTAWAY, CHANEY, *Soc.* **97**, 297). Entsteht aus N.N'-Dichlor-N-[2.4-dichlor-phenyl]-harnstoff durch Umlagerung (CHATT., CHAN.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 155—156° (Zers.). Schwer löslich in Eisessig. — Geht bei der Einw. von Kaliumjodid in Eisessig in 2.4.6-Trichlor-phenylharnstoff über.

N.N'-Dichlor-N-[2.4.6-trichlor-phenyl]-harnstoff $C_7H_3ON_2Cl_5 = C_6H_2Cl_3\cdot NCl\cdot CO\cdot NHCl$. *B.* Man löst 5 g 2.4.6-Trichlor-phenylharnstoff in 500 g kaltem Eisessig und leitet einen schnellen Strom von Chlor ein (CHATTAWAY, CHANEY, *Soc.* **97**, 298). — Farblose Prismen (aus Chloroform). Zersetzt sich bei 128° unter Explosion. Schwer löslich in Chloroform.

N.N'.N'-Trichlor-N-[2.4.6-trichlor-phenyl]-harnstoff $C_7H_3ON_2Cl_6 = C_6H_2Cl_3 \cdot NCl \cdot CO \cdot NCl_2$. *B.* Man suspendiert 4 g 2.4.6-Trichlor-phenylharnstoff und 8 g krystallisiertes Natriumacetat in Eisessig und leitet in die kalte Lösung langsam Chlor ein (Chattaway, Chaney, *Soc.* **97**, 299). — Gelbe Prismen (aus Petroläther). F: 58°. Zersetzt sich oberhalb 130°.

N.N - Dichlor - 2.4.6 - trichlor - anilin, [2.4.6 - Trichlor - phenyl] - dichloramin $C_6H_2NCl_5 = C_6H_2Cl_3 \cdot NCl_2$. *B.* Bei Einw. von unterchloriger Säure auf 2.4.6-Trichlor-anilin in Äther bei —15° bis —20° (Goldschmidt, *B.* **46**, 2735). — Gelbrotes (?) Öl. Besitzt einen an Chlor erinnernden, jedoch viel süßlicheren Geruch. Erstarrt bei —80° zu einer glasigen Masse. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — Wird beim Erwärmen rasch dunkel. Verpufft bei raschem Erhitzen unter Flammenerscheinung. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Liefert bei der Einw. von Kaliumjodid in neutraler Lösung 2.4.6.2'.4'.6'-Hexachlor-azobenzol, in stark salzsaurer Lösung dagegen hauptsächlich 2.4.6-Trichlor-anilin. — Löst sich in konz. Schwefelsäure langsam mit violetter Farbe; erwärmt man die Lösung schwach, so wird sie unter Entwicklung von Chlor gelbbraun.

3.4.5-Trichlor-anilin $C_6H_4NCl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot NH_2$ *(S. 630)*. *B.* Durch Reduktion von 3.4.5-Trichlor-1-nitro-benzol mit Eisen und Salzsäure (Holleman, *R.* **37**, 196). — Verwendung zur Darstellung eines Azofarbstoffes: Agfa, D. R. P. 260601; *C.* **1913** II, 107; *Frdl.* **11**, 459.

2.3.4.5-Tetrachlor-anilin $C_6H_3NCl_4 = C_6HCl_4 \cdot NH_2$ *(S. 630)*. *B.* Durch Schmelzen von 4.5.6.7-Tetrachlor-isatin mit Alkali (Grandmougin, Seyder, *B.* **47**, 2369). — F: 118—120°.

Essigsäure-[2.3.4.5-tetrachlor-anilid], 2.3.4.5-Tetrachlor-acetanilid $C_8H_5ONCl_4 = C_6HCl_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 630)*. F: 160—162° (Grandmougin, Seyder, *B.* **47**, 2369).

2.3.4.6-Tetrachlor-anilin $C_6H_3NCl_4 = C_6HCl_4 \cdot NH_2$ *(S. 630)*. F: 89° (Willgerodt, Wilcke, *B.* **43**, 2752).

Pentachloranilin $C_6H_2NCl_5 = C_6Cl_5 \cdot NH_2$ *(S. 631)*. *B.* Durch Einleiten von Chlor in die Lösung von 3.5-Dichlor-anilin in Äther unter Lichtabschluß (Willgerodt, Wilcke, *B.* **43**, 2754).

c) Brom-Derivate.

2-Brom-anilin, o-Brom-anilin $C_6H_6NBr = C_6H_4Br \cdot NH_2$ *(S. 631)*. *B.* Aus 2-Brom-1-nitro-benzol durch Reduktion mit Eisenpulver und verd. Schwefelsäure; Reindarstellung über das Pikrat (Holleman, Rinkes, *R.* **30**, 49). — E: 29,4° (H., R.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes und der neutralen sowie der sauren alkoholischen Lösung: Purvis, *Soc.* **103**, 1639, 1644. Dichte und Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat bei 25°: Thole, *Soc.* **103**, 320. — Das Hydrochlorid addiert bei —75° 1 Mol Chlorwasserstoff (v. Korczyński, *B.* **43**, 1823). — $C_6H_6NBr + HBr + AuBr_3$. Kupferbraune Krystalle (Gutbier, Huber, *Z. anorg. Ch.* **85**, 381). — $2C_6H_6NBr + 2HBr + TeBr_4$. Dunkelrote monokline Tafeln (G., Flury, *Z. anorg. Ch.* **86**, 185). Zersetzt sich an der Luft. — $2C_6H_6NBr + 2HCl + PdCl_2$. Gelbbraune Krystalle (G., Fellner, *Z. anorg. Ch.* **95**, 140). — $2C_6H_6NBr + 2HBr + PdBr_2$. Dunkelrote monokline Krystalle (G., Fe., *Z. anorg. Ch.* **95**, 152). — $2C_6H_6NBr + 2HCl + OsCl_4$. Rubinrote monokline Nadeln (G., Mehler, *Z. anorg. Ch.* **89**, 337). — $2C_6H_6NBr + 2HBr + OsBr_4$. Schwarze Nadeln (G., M., *Z. anorg. Ch.* **89**, 326). — $2C_6H_6NBr + 2HBr + PtBr_4$. Rote Krystalle (G., Rausch, *J. pr.* [2] **88**, 418). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_6H_6NBr + C_6H_3O_6N_3$. Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 128° (korr.) (Sudborough, Beard, *Soc.* **97**, 781). — Pikrat. Sehr wenig löslich in Alkohol (H., R., *R.* **30**, 49).

N.N-Dimethyl-2-brom-anilin, 2-Brom-dimethylanilin $C_8H_{10}NBr = C_6H_4Br \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 631)*. Liefert beim Erwärmen mit Formaldehyd und Salzsäure 3-Brom-4-dimethylamino-benzylalkohol und 3-Brom-4-dimethylamino-benzoesäure (v. Braun, *B.* **49**, 1105).

Trimethyl-[2-brom-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{14}ONBr = C_6H_4Br \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_9H_{13}BrN \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 159° (v. Braun, *B.* **49**, 1107).

N-[2-Nitro-benzal]-2-brom-anilin, 2-Nitro-benzaldehyd-[2-brom-anil] $C_{13}H_9O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Citronengelbe Nadeln. F: 118,5—119° (korr.) (Senier, Clarke, *Soc.* **105**, 1920). Verhalten beim Abkühlen: S., C.

N-Cinnamal-2-brom-anilin, Zimtaldehyd-[2-brom-anil] $C_{15}H_{12}NBr = C_6H_4Br \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtaldehyd und 2-Brom-anilin beim Erwärmen in Alkohol auf 100° (Senier, Gallagher, *Soc.* **113**, 30). — Grünlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 74° (korr.). Thermotropie: S., G.

3-[2-Brom-phenylimino]-d-campher, [d-Campher]-chinon-[2-brom-anil]-(3) $C_{16}H_{18}ONBr = \begin{matrix} C_6H_4Br\cdot N:C \\ OC \end{matrix}\!\!>C_8H_{14}$. *B.* Beim Erwärmen von [d-Campher]-chinon mit 2-Brom-anilin und wenig wasserfreiem Natriumsulfat auf dem Wasserbade (SINGH, MAZUMDER, *Soc.* **115**, 570). — Gelbe Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 110°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Methanol, Chloroform, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser. Zeigt Mutarotation in Methanol (c = 0,2): $[\alpha]_D^{31}$: +409,6° (nach 30 Minuten); $[\alpha]_D^{31,5}$: +327,2° (nach 20 Stunden). $[\alpha]_D^{32}$: +432,1° (in Chloroform; c = 0,2).

N-Salicylal-2-brom-anilin, Salicylaldehyd-[2-brom-anil] $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_4Br\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 632)*. *B.* Aus Salicylaldehyd und 2-Brom-anilin auf dem Wasserbade (O. FISCHER, NEBER, *B.* **45**, 1095). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 84°. Phototropie: SENIER, SHEPHEARD, CLARKE, *Soc.* **101**, 1951.

N-[4-Oxy-benzal]-2-brom-anilin, 4-Oxy-benzaldehyd-[2-brom-anil] $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_4Br\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-benzaldehyd und 2-Brom-anilin beim Erwärmen auf dem Wasserbad (O. FISCHER, NEBER, *B.* **45**, 1095). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol) oder Tafeln (aus Toluol). F: 162° (FI., N.), 166—167° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **105**, 2467). Farbänderungen unter verschiedenen Bedingungen: S., Fo.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-[2-brom-anil] $C_{17}H_{12}ONBr = C_6H_4Br\cdot N:CH\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und 2-Brom-anilin in Alkohol (SENIER, CLARKE, *Soc.* **99**, 2082). — Gelbe Nadeln. F: 150° (korr.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Thermotropie: S., CL.

N-[2-Oxy-3-methoxy-benzal]-2-brom-anilin, 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-[2-brom-anil] $C_{14}H_{12}O_2NBr = C_6H_4Br\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd und 2-Brom-anilin in Alkohol (SENIER, SHEPHEARD, CLARKE, *Soc.* **101**, 1957). — Orangefarbene Nadeln (aus Petroläther). F: 115—116° (korr.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

N-[2.4-Dioxy-benzal]-2-brom-anilin, 2.4-Dioxy-benzaldehyd-[2-brom-anil] $C_{13}H_{10}O_2NBr = C_6H_4Br\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus 2.4-Dioxy-benzaldehyd und 2-Brom-anilin in Alkohol bei 100° (SENIER, GALLAGHER, *Soc.* **113**, 33). — Rötlichgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 91° (korr.). Die Lösungen zeigen Dichroismus. Farbänderungen unter verschiedenen Bedingungen: S., G.

Ameisensäure-[2-brom-anilid], 2-Brom-formanilid $C_7H_6ONBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CHO$ *(S. 632)*. Gleichgewicht und Geschwindigkeit der Reaktion $C_6H_4Br\cdot NH_2 + HCO_2H \rightleftharpoons C_6H_4Br\cdot NH\cdot CHO + H_2O$ in wäßr. Pyridin bei 100°: DAVIS, *Ph. Ch.* **78**, 362; D., RIXON, *Soc.* **107**, 733.

Oxalsäure-bis-[2-brom-anilid], N.N'-Bis-[2-brom-phenyl]-oxamid, 2.2'-Dibrom-oxanilid $C_{14}H_{10}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 2-Brom-anilin beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 150° (FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* **388**, 37). — Krystalle. F: 205°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol.

Oxalsäure-bis-[2-brom-phenylimid-chlorid] $C_{14}H_8N_2Cl_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot N:CCl\cdot CCl:N\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 2.2'-Dibrom-oxanilid beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Toluol (FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* **388**, 38). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 110°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft. Liefert mit Schwefelsäure bei 100° 7-Brom-isatin.

[d-Camphersäure]-α-[2-brom-anilid], N-[2-Brom-phenyl]-α-campheramidsäure $C_{16}H_{20}O_3NBr = \begin{matrix} C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix}\!\!>C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Brom-anilin und Camphersäureanhydrid beim Erhitzen auf 150—180° (WOOTTON, *Soc.* **97**, 415), neben d-Camphersäure-[2-brom-phenylimid] (SINGH, AHUJA, LAL, *Soc.* **1928**, 2412). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168° (S., A., L.). $[\alpha]_D^{33}$ (c = 1,2): +10,18° (in Methanol), +6,2° (in Alkohol), —17,3° (in Aceton), —9,03° (in Methyläthylketon) (S., A., L.).

2-Brom-anilinoessigsäure-äthylester, N-[2-Brom-phenyl]-glycinäthylester $C_{10}H_{12}O_2NBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Acetoxymercuri-anilinoessigsäure-äthylester (Syst. No. 2355) beim Behandeln mit der berechneten Menge Brom in Wasser bei Gegenwart von Alkalibromid (SCHOELLER, SCHRAUTH, GOLDACKER, *B.* **44**, 1302). — Nadeln (aus Alkohol). F: 82—83°.

d-Weinsäure-bis-[2-brom-anilid] $C_{16}H_{14}O_4N_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus d-Weinsäure und 2-Brom-anilin bei längerem Erhitzen auf 150—160° (FRANKLAND, TWISS, *Soc.* **97**, 158). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 193°. Sehr leicht löslich in Pyridin und heißem Alkohol, schwer in heißem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +143,1° (in Pyridin; p = 4,6), +120,9° (in Methanol; p = 1).

3-Brom-anilin, m-Brom-anilin $C_6H_6NBr = C_6H_4Br\cdot NH_2$ *(S. 633)*. *B.* Durch Reduktion von 3-Brom-1-nitro-benzol mit schwammigem Kupfer und Natriumhypophosphit in Alkohol (Mailhe, Murat, *Bl.* [4] 7, 955). — $D_{15}^{14,5}$: 1,587 (Dobrosserdow, ЖК. **43**, 125; *C.* **1911** I, 955). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes, der neutralen und der sauren alkoholischen Lösung: Purvis, *Soc.* **103**, 1639, 1645. Dielektr.-Konst. bei 19°: 13,0 (λ = 60 cm) (D.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,82\times10^{-11}$ (bestimmt durch den aus der Verteilung zwischen Wasser und Benzol ermittelten Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids) (Flürscheim, *Soc.* **97**, 97). — Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 3-Brom-anilin in warmem Eisessig entsteht 2.4.4.5.6.6-Hexachlor-1-brom-cyclohexen-(1)-on-(3) (McCombie, Ward, *Soc.* **103**, 2004). Das Hydrochlorid addiert 1 Mol Chlorwasserstoff bei —75° (v. Korczyński, *B.* **43**, 1823). — $C_6H_6NBr + HBr + AuBr_3$. Rotbraune Krystalle (aus alkoh. Bromwasserstoffsäure) (Gutbier, Huber, *Z. anorg. Ch.* **85**, 381). — $2C_6H_6NBr + 2HBr + TeBr_4$. Orangefarbene bis braunrote Krystalle (G., Flury, *Z. anorg. Ch.* **86**, 185). — $2C_6H_6NBr + 2HCl + PdCl_2$. Orangerote Nadeln (aus alkoh. Salzsäure) (G., Fellner, *Z. anorg. Ch.* **95**, 141). — $2C_6H_6NBr + 2HBr + PdBr_2$. Rotbraune, monoklin-prismatische Nadeln (aus Alkohol) (G., Fe., *Z. anorg. Ch.* **95**, 153). — $2C_6H_6NBr + 2HCl + OsCl_4$. Rotbraune Nadeln (aus Alkohol) (G., Mehler, *Z. anorg. Ch.* **89**, 337). — $2C_6H_6NBr + 2HBr + OsBr_4$. Schwarze Krystalle (aus verd. Bromwasserstoffsäure) (G., M., *Z. anorg. Ch.* **89**, 326). — $2C_6H_6NBr + 2HCl + IrCl_4$. Schwarzbraune Nadeln (G., Ottenstein, *Z. anorg. Ch.* **89**, 349). — $2C_6H_6NBr + 2HBr + PtBr_4$. Dunkelrote Krystalle (G., Rausch, *J. pr.* [2] **88**, 418). Ziemlich schwer löslich. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_6H_6NBr + C_6H_3O_6N_3$. Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 115,5—116,5° (korr.) (Sudborough, Beard, *Soc.* **97**, 781).

N.N-Dimethyl-3-brom-anilin, 3-Brom-dimethylanilin $C_8H_{10}NBr = C_6H_4Br\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 633)*. *B.* Zur Bildung aus Trimethyl-[3-brom-phenyl]-ammoniumjodid durch Destillation im Vakuum vgl. Vorländer, Siebert, *B.* **52**, 287. Aus 3-Brom-anilin durch Erhitzen mit Dimethylsulfat in Sodalösung auf dem Wasserbad (V., S.). — F: 9—10°. Kp: 253—254; Kp_{10}: 125°. — Wird an der Luft langsam braun. Bei Einw. von Brom in Eisessig entsteht N.N-Dimethyl-3.4-dibrom-anilin. Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung N.N-Dimethyl-3-brom-4-nitroso-anilin. — Pikrat $C_8H_{10}NBr + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 134—138°.

Trimethyl-[3-brom-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{14}ONBr = C_6H_4Br\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ *(S. 633)*. *B.* Das Bromid entsteht aus Trimethylphenylammoniumbromid oder dem entsprechenden Perbromid beim Erwärmen mit Brom und Eisenpulver im Rohr auf 70° (Vorländer, Siebert, *B.* **52**, 285). Das methylschwefelsaure Salz bildet sich beim Behandeln von 3-Brom-anilin mit Dimethylsulfat in Sodalösung (V., S.). — Über die Einw. von Bromwasser auf das Bromid vgl. V., S. — Bromid $C_9H_{13}BrN\cdot Br$. Prismen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 236—238° (Zers.); schmilzt bei langsamem Erhitzen bei etwa 220°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heißem Wasser. — Jodid $C_9H_{13}BrN\cdot I$. Prismen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: ca. 202° (Zers.). — $C_9H_{13}BrN\cdot I + 2I$. Dunkelbraune Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: ca. 110°. — Pikrat $C_9H_{13}BrN\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 151°.

N.N-Diäthyl-3-brom-anilin, 3-Brom-diäthylanilin $C_{10}H_{14}NBr = C_6H_4Br\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 3-Brom-anilin beim Erhitzen mit Äthyljodid in alkoh. Natronlauge auf 100° (Jacobs, Heidelberger, *J. biol. Chem.* **21**, 127). — Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch. Erstarrt beim Kühlen mit einer Kältemischung. Kp_{9-10}: 139,5—142° (korr.).

N-[2-Nitro-benzal]-3-brom-anilin, 2-Nitro-benzaldehyd-[3-brom-anil] $C_{13}H_9O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Gelb. F: 77—78° (korr.) (Senier, Clarke, *Soc.* **105**, 1920). Über Phototropie und Thermotropie vgl. S., Cl. — Beim Belichten der Lösung in Benzol entsteht 2-Nitroso-benzoesäure-[3-brom-anilid].

N-Cinnamal-3-brom-anilin, Zimtaldehyd-[3-brom-anil] $C_{15}H_{12}NBr = C_6H_4Br\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtaldehyd und 3-Brom-anilin (James, Judd, *Soc.* **105**, 1434). — Gelbliche Tafeln (aus Aceton). F: 115—116° (J., J.), 122° (korr.) (Senier, Gallagher, *Soc.* **113**, 30).

Dibromid des Zimtaldehyd-[3-brom-anils] $C_{15}H_{12}NBr_3$. *B.* Aus Zimtaldehyd-[3-brom-anil] und Brom in Schwefelkohlenstoff bei 0° (James, Judd, *Soc.* **105**, 1434). — Rötliches Pulver. F: 182—183°. — Bei der Destillation mit Salzsäure entstehen Zimtaldehyd und 3.4-Dibrom-anilin.

3-[3-Brom-phenylimino]-d-campher, [d-Campher]-chinon-[3-brom-anil]-(3) $C_{16}H_{18}ONBr = \begin{matrix} C_6H_4Br\cdot N:C \\ OC \end{matrix}\!\!>\!C_8H_{14}$. *B.* Aus [d-Campher]-chinon beim Erwärmen mit 3-Brom-anilin und wasserfreiem Natriumsulfat auf dem Wasserbad (Singh, Mazumder, *Soc.* **115**, 570). — Gelbe Prismen (aus 50%/$_0$igem Alkohol). F: 116—118°. Sehr leicht löslich

in Methanol, Alkohol, Chloroform, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{21}$: +418,3° (in Chloroform; c = 0,7). Zeigt in Methanol Mutarotation: $[\alpha]_D^{21}$: +393,9° (nach 30 Minuten), +336,7° (nach 22 Stunden; c = 0,7).

N-Salicylal-3-brom-anilin, Salicylaldehyd-[3-brom-anil] $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_4Br \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und 3-Brom-anilin in Alkohol (SENIER, SHEPHEARD, CLARKE, *Soc.* **101**, 1955). — Tiefgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 96—97° (korr.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

N-[4-Oxy-benzal]-3-brom-anilin, 4-Oxy-benzaldehyd-[3-brom-anil] $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_4Br \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-benzaldehyd und 3-Brom-anilin in Lösung (SENIER, FORSTER, *Soc.* **105**, 2467). — Gelbliche Prismen (aus Toluol). F: 160—161° (korr.). Am Sonnenlicht beständig. Verwandelt sich beim Reiben in eine kanariengelbe Form vom Schmelzpunkt 172—173° (korr.), die beim Aufbewahren die Farbe sehr rasch verliert und dann langsam wieder annimmt, ohne daß der Schmelzpunkt sich ändert.

N-Anisal-3-brom-anilin, Anisaldehyd-[3-brom-anil] $C_{14}H_{12}ONBr = C_6H_4Br \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln (aus Petroläther). F: 61—62° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 1171). Bei Einw. von Sonnenlicht entsteht eine blaß gelbbraune Form.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-[3-brom-anil] $C_{17}H_{12}ONBr = C_6H_4Br \cdot N{:}CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und 3-Brom-anilin in Alkohol (SENIER, CLARKE, *Soc.* **99**, 2082). — Orangegelbe Nadeln. F: 144° (korr.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

N-[2-Oxy-3-methoxy-benzal]-3-brom-anilin, 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-[3-brom-anil] $C_{14}H_{12}O_2NBr = C_6H_4Br \cdot N{:}CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd und 3-Brom-anilin in Alkohol (SENIER, SHEPHEARD, CLARKE, *Soc.* **101**, 1957). — Orangefarbene Prismen (aus Petroläther). F: 101,5° (korr.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

N-[2.4-Dioxy-benzal]-3-brom-anilin, 2.4-Dioxy-benzaldehyd-[3-brom-anil] $C_{13}H_{10}O_2NBr = C_6H_4Br \cdot N{:}CH \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus 2.4-Dioxy-benzaldehyd und 3-Brom-anilin in Alkohol (SENIER, GALLAGHER, *Soc.* **113**, 34). — Tiefgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 111,5° (korr.). Bei Berührung mit Eisessig oder Benzol entsteht eine rote, beim Reiben oder Belichten eine orangefarbene Form. Die Lösungen zeigen Dichroismus.

N-[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-3-brom-anilin, 4-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-[3-brom-anil], Vanillin-[3-brom-anil] $C_{14}H_{12}O_2NBr = C_6H_4Br \cdot N{:}CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. Braungelbe Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 75° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 456). — Beim Reiben entsteht eine tiefgelbe Form vom Schmelzpunkt 70° (korr.). Beide Formen gehen bei längerer Belichtung in eine dunklere Form über.

Ameisensäure-[3-brom-anilid], 3-Brom-formanilid $C_7H_6ONBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Aus Ameisensäure und 3-Brom-anilin (DAVIS, *Ph. Ch.* **78**, 360). Gleichgewicht und Geschwindigkeit der Reaktion $C_6H_4Br \cdot NH_2 + HCO_2H \rightleftharpoons C_6H_4Br \cdot NH \cdot CHO + H_2O$ in wäßr. Pyridin bei 100°: D.; D., RIXON, *Soc.* **107**, 733. — Krystalle (aus Äther). F: 62—63° (D.).

N.N'-Bis-[3-brom-phenyl]-formamidin $C_{13}H_{10}N_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot N{:}CH \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ *(S. 634)*. Liefert beim Erhitzen mit Acetessigsäure-anilid auf 140° 3-Brom-anilin und α-[3-Brom-anilinomethylen]-acetessigsäure-anilid (DAINS, HARGER, *Am. Soc.* **40**, 563). Beim Erhitzen mit Acetessigester entsteht als Hauptprodukt α-[3-Brom-anilinomethylen]-acetessigsäure-[3-brom-anilid] (D., H.).

Benzoesäure-[3-brom-anilid] $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 634)*. F: 135—136° (DAINS, HARGER, *Am. Soc.* **40**, 563).

2-Nitroso-benzoesäure-[3-brom-anilid] $C_{13}H_9O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO$. *B.* Beim Belichten von N-[2-Nitro-benzal]-3-brom-anilin in Benzol (SENIER, CLARKE, *Soc.* **105**, 1920). — Zersetzt sich bei etwa 140°.

[d-Camphersäure]-α-[3-brom-anilid], N-[3-Brom-phenyl]-α-campheramidsäure

$C_{16}H_{20}O_3NBr$ = $C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot HC \cdot C(CH_3)_2$
H_2C——CH_2 >$C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Brom-anilin und Camphersäureanhydrid beim Erhitzen auf 150—180° (WOOTTON, *Soc.* **97**, 415), neben d-Camphersäure-[3-brom-phenylimid] (SINGH, AHUJA, LAL, *Soc.* **1928**, 2413). — Prismen (aus Alkohol). F: 224° (S., A., L.). $[\alpha]_D^{25}$ (c = 1,2): +44,3° (in Methanol), +37,7° (in Alkohol), +31,4° (in Aceton), +37,4° (in Methyläthylketon) (S., A., L.).

d-Weinsäure-bis-[3-brom-anilid] $C_{16}H_{14}O_4N_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 3-Brom-anilin beim Erhitzen mit d-Weinsäure auf 150° bis 160° oder mit Dimethyl-d-tartrat auf 130—140° (FRANKLAND, TWISS, *Soc.* **97**, 157). — Tafeln (aus Alkohol). F: 220° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: +189,4° (in Pyridin; p = 4,8), +154,5° (in Methanol; p = 1).

Acetessigsäure-[3-brom-anilid] $C_{10}H_{10}O_2NBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetessigester und 3-Brom-anilin (DAINS, HARGER, *Am. Soc.* **40**, 566). — Platten (aus Alkohol oder Petroläther). F: 83°.

α-[3-Brom-phenyliminomethyl]-acetessigsäure-anilid bezw. **α-[3-Brom-anilinomethylen]-acetessigsäure-anilid** $C_{17}H_{15}O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot N:CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4Br \cdot NH \cdot CH:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[3-brom-phenyl]-formamidin mit Acetessigsäure-anilid auf 140° (DAINS, HARGER, *Am. Soc.* **40**, 563). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 113°. — Beim Erhitzen mit Hydrazin in Alkohol entsteht 3-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-anilid (Syst. No. 3643).

α-[3-Brom-phenyliminomethyl]-acetessigsäure-[3-brom-anilid] bezw. **α-[3-Brom-anilinomethylen]-acetessigsäure-[3-brom-anilid]** $C_{17}H_{14}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot N:CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ bezw. $C_6H_4Br \cdot NH \cdot CH:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Erhitzen von Acetessigester mit N.N'-Bis-[3-brom-phenyl]-formamidin (DAINS, HARGER, *Am. Soc.* **40**, 566). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 154°.

4-Brom-anilin, p-Brom-anilin $C_6H_6NBr = C_6H_4Br \cdot NH_2$ *(S. 636)*. *B.* 4-Brom-anilin entsteht in fast quantitativer Ausbeute beim Lösen von Anilin in Eisessig und tropfenweisen Zufügen einer verd. Lösung von 1 Mol Brom in Eisessig unter Umrühren und Kühlung mit Eis (FUCHS, *M.* **36**, 138). Aus dem Dibromid des Benzalanilins (S. 171) beim Behandeln mit wäßr. Ammoniak oder mit Natriumäthylat in Alkohol oder beim Erwärmen mit Pyridin (HANTZSCH, *B.* **23**, 2774), beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1431) oder beim Erwärmen mit absol. Alkohol, Zufügen von verd. Salzsäure und Destillieren mit Wasserdampf (FRANZEN, HENGLEIN, *J. pr.* [2] **91**, 253). — Nadeln (aus 60%igem Alkohol). F: 66° (FU.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes, der neutralen und der sauren alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* **103**, 1639, 1645. Thermische Analyse des Systems mit Aluminiumbromid s. unten bei additionellen Verbindungen. Dichte und Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat bei 25°: THOLE, *Soc.* **103**, 320. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $8,8 \times 10^{-11}$ (bestimmt durch den aus der Verteilung zwischen Wasser und Benzol ermittelten Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids) (FLÜRSCHEIM, *Soc.* **97**, 97). — Liefert beim Erwärmen mit Jod und Natriumpersulfat in konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 4-Brom-3-jod-anilin (ELBS, VOLK, *J. pr.* [2] **99**, 272). Addiert bei —75° 2 Mol HCl (v. KORCZYŃSKI, *B.* **43**, 1823). Wird 4-Brom-anilin mit 2 Mol Benzoylchlorid in Gegenwart von Zinkchlorid 2 Stunden auf 100—180° und darauf 22 Stunden auf 200—230° erhitzt und das Reaktionsprodukt durch Kochen mit alkoh. Salzsäure oder durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure zersetzt, so entsteht als Hauptprodukt 5-Brom-2-benzamino-benzophenon und daneben 5-Brom-2-amino-benzophenon (ANGEL, *Soc.* **101**, 518). — $C_6H_6NBr + HBr + AuBr_3$. Blutrote Krystalle (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 382). — $C_6H_6NBr + AlBr_3$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: 140° (KABLUKOW, SSACHANOW, Ж. **41**, 1759; *C.* **1910** I, 913). — $5C_6H_6NBr + 2AlBr_3$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: 125° (K., Ss.). — $2C_6H_6NBr + 2HBr + TeBr_4$. Orangerote Nadeln (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 186). — $2C_6H_6NBr + 2HCl + PdCl_2$. Orangebraune Nadeln (aus Alkohol) (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 141). — $2C_6H_6NBr + 2HCl + OsCl_4$. Dunkelrote rhombische Nadeln (aus Alkohol) (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 337). — $2C_6H_6NBr + 2HBr + OsBr_4$. Schwarze monokline Nadeln (aus Alkohol) (G., M., *Z. anorg. Ch.* **89**, 326). — $2C_6H_6NBr + 2HCl + IrCl_4$. Dunkelrotbraune Nadeln (G., OTTENSTEIN, *Z. anorg. Ch.* **89**, 349). — $2C_6H_6NBr + 2HBr + PtBr_4$. Rote Krystalle (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 419). Ziemlich schwer löslich. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_6H_6NBr + C_6H_3O_6N_3$. Scharlachrote Nadeln. F: 113—113,5° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 781).

N-Methyl-4-brom-anilin $C_7H_8NBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 637)*. *B.* Aus 4-Brom-anilin beim Behandeln mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad (O. FISCHER, *B.* **45**, 1100). Neben anderen Produkten bei der Einw. von alkoh. Bromwasserstoffsäure auf Methylphenylnitrosamin in Äther bei —5° (F.). Beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine alkoholisch-ätherische Lösung von Methyl-[4-brom-phenyl]-nitrosamin bei 0° (F.). — Hydrobromid. Prismen. F: 128—129°.

N.N-Dimethyl-4-brom-anilin, 4-Brom-dimethylanilin $C_8H_{10}NBr = C_6H_4Br \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 637)*. *B.* Entsteht beim Behandeln von 4-Dimethylamino-benzhydrol mit Brom in Chloroform oder Äther (ESSELEN, CLARKE, *Am. Soc.* **36**, 316). — Bei der Einw. von Natriumnitrit in salzsaurer Lösung entsteht neben anderen Produkten nicht N.N-Dimethyl-4-brom-3-nitro-anilin, wie KOCH (*B.* **20**, 2460) angibt, sondern N.N-Dimethyl-4-brom-2-nitro-anilin (FORSTER, COULSON, *Soc.* **121**, 1995 Anm.; vgl. a. PINNOW, *B.* **31**, 2982; CLEMO, SMITH, *Soc.* **1928**, 2418). 4-Brom-dimethylanilin liefert beim Behandeln mit Mercuriacetat

in Alkohol bei Zimmertemperatur neben anderen Produkten N.N-Dimethyl-4-brom-2-acetoxymercuri-anilin (Syst. No. 2355) (WHITMORE, *Am. Soc.* **41**, 1846). Geschwindigkeit der Reaktion mit Allylbromid und mit Benzylbromid in Alkohol bei 40°: THOMAS, *Soc.* **103**, 599. — $C_8H_{10}NBr + 2HCl$. Beginnt bei 41° zu schmelzen (EPHRAIM, *B.* **47**, 1839). Dampfdruck von Chlorwasserstoff über dem Dihydrochlorid zwischen 17° (45 mm) und 52,5° (490 mm): E.

N.N-Diäthyl-4-brom-anilin, 4-Brom-diäthylanilin $C_{10}H_{14}NBr = C_6H_4Br\cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 638). B.* Bei der Einw. von Brom auf 4'-Nitro-4-diäthylamino-benzhydrol in Chloroform (ESSELEN, CLARKE, *Am. Soc.* **36**, 321). — $C_{10}H_{14}NBr + 2HCl$. F: 108,5° (EPHRAIM, *B.* **47**, 1839). Dampfdruck von Chlorwasserstoff über dem Dihydrochlorid zwischen 20° (20 mm) und 102° (510 mm): E.

4.4'-Dibrom-diphenylamin $C_{12}H_9NBr_2 = (C_6H_4Br)_2NH$ *(S. 641). B.* Bei Einw. von Bromwasserstoff in Alkohol + Äther auf Diphenylnitrosamin bei —10° (O. FISCHER, *B.* **45**, 1103). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 107°.

N-Benzal-4-brom-anilin, Benzaldehyd-[4-brom-anil] $C_{13}H_{10}NBr = C_6H_4Br\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 641). B.* Aus dem Dibromid des Benzalanilins beim Erwärmen mit einem Gemisch von Alkohol und Pyridin (FRANZEN, HENGLEIN, *J. pr.* [2] **91**, 252); das Hydrobromid entsteht aus dem Dibromid des Benzalanilins beim Erhitzen mit absol. Alkohol oder beim Zusatz von absol. Alkohol zu der Lösung in Chloroform (FR., HE.). — Blättchen (aus Methanol). F: 67°. — Liefert bei Einw. von Brom in Chloroform bei 5° das Dibromid (s. u.). — $C_{13}H_{10}NBr + HBr$. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, *B.* **48**, 1340. Hellgelbes krystallines Pulver; färbt sich oberhalb 160° dunkel; F: 215° (Zers.); sehr leicht löslich in siedendem Alkohol mit braungelber Farbe (FR., HE.).

Dibromid des N-Benzal-4-brom-anilins $C_{13}H_{10}NBr_3$. *B.* Aus N-Benzal-4-brom-anilin beim Behandeln mit Brom in Chloroform bei 5° (FRANZEN, HENGLEIN, *J. pr.* [2] **91**, 253). — Dunkelgelbes Pulver. F: 182° (unter Schwarzfärbung). — Liefert beim Erhitzen mit absol. Alkohol das Hydrobromid des N-Benzal-2.4-dibrom-anilins.

N-[4-Brom-phenyl]-isobenzaldoxim, Benzaldoxim-N-[4-brom-phenyläther] $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_4Br\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. ANGELI, *R. A. L.* [5] **18** II, 40 Anm. 1. — *B.* Aus Benzaldehyd und 4-Brom-phenylhydroxylamin (ANGELI, VALORI, *R. A. L.* [5] **21** I, 731). — Krystalle. F: 178°.

N-[2-Nitro-benzal]-4-brom-anilin, 2-Nitro-benzaldehyd-[4-brom-anil] $C_{13}H_9O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Gelbe Prismen. F: 99° (korr.) (SENIER, CLARKE, *Soc.* **105**, 1920). — Beim Belichten der Lösung in Benzol entsteht 2-Nitroso-benzoesäure-[4-brom-anilid].

N-Cinnamal-4-brom-anilin, Zimtaldehyd-[4-brom-anil] $C_{15}H_{12}NBr = C_6H_4Br\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtaldehyd und 4-Brom-anilin in Alkohol (SENIER, GALLAGHER, *Soc.* **113**, 30). — Grünlichgelbe Tafeln (aus Alkohol, Chloroform oder Benzol). F: 120° (korr.). Farbänderungen beim Abkühlen und Belichten: S., G.

3-[4-Brom-phenylimino]-d-campher, [d-Campher]-chinon-[4-brom-anil]-(3) $C_{16}H_{18}ONBr = \begin{matrix} C_6H_4Br\cdot N:C \\ OC \end{matrix}\!\!>\!C_8H_{14}$. *B.* Aus [d-Campher]-chinon und 4-Brom-anilin auf dem Wasserbad (SINGH, MAZUMDER, *Soc.* **115**, 571). — Gelbe Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 138—139°. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +534,0° (in Chloroform; c = 0,6). Zeigt in Methanol (c = 0,6) Mutarotation: $[\alpha]_D^{21}$: +483,0° (nach 30 Min.); $[\alpha]_D^{20}$: +280,2° (nach 46 Stunden).

β-[4-Brom-phenylimino]-butyrophenon, Benzoylaceton-mono-[4-brom-anil] bezw. ω-[α-(4-Brom-anilino)-äthyliden]-acetophenon $C_{16}H_{14}ONBr = C_6H_4Br\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4Br\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylaceton und 4-Brom-anilin in Xylol bei 170° (TURNER, *Soc.* **111**, 3). — Tafeln (aus Alkohol). F: 125° (unkorr.).

N-[4-Oxy-benzal]-4-brom-anilin, 4-Oxy-benzaldehyd-[4-brom-anil] $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_4Br\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-benzaldehyd und 4-Brom-anilin (SENIER, FORSTER, *Soc.* **105**, 2468). — Gelbliche Tafeln (aus Toluol). F: 193—194° (korr.). Verwandelt sich beim Reiben in eine tiefer gefärbte Form vom Schmelzpunkt 203—204° (korr.), die beim Aufbewahren die Farbe erst verliert und dann wieder annimmt. Farbänderungen bei verschiedenen Temperaturen und beim Belichten: S., F.

N-Anisal-4-brom-anilin, Anisaldehyd-[4-brom-anil] $C_{14}H_{12}ONBr = C_6H_4Br\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 120° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 1171). Farbänderungen unter verschiedenen Bedingungen: S., F.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-[4-brom-anil] $C_{17}H_{12}ONBr = C_6H_4Br \cdot N:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und 4-Brom-anilin in Alkohol (SENIER, CLARKE, *Soc.* **99**, 2082). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 166,5° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Petroläther, weniger löslich in Äther.

N-[2-Oxy-3-methoxy-benzal]-4-brom-anilin, 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-[4-brom-anil] $C_{14}H_{12}O_2NBr = C_6H_4Br \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd und 4-Brom-anilin in Alkohol (SENIER, SHEPHEARD, CLARKE, *Soc.* **101**, 1958). — Orangefarbene Nadeln (aus Petroläther). F: 117° (korr.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

N-[2.4-Dioxy-benzal]-4-brom-anilin, 2.4-Dioxy-benzaldehyd-[4-brom-anil] $C_{13}H_{10}O_2NBr = C_6H_4Br \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus 2.4-Dioxy-benzaldehyd und 4-Brom-anilin in Alkohol (SENIER, GALLAGHER, *Soc.* **113**, 34). — Schwach grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol, Chloroform oder Aceton), Tafeln (aus Eisessig oder Benzol). F: 124° (korr.). Farbänderungen unter verschiedenen Bedingungen: S., G.

N-[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-4-brom-anilin, 4-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-[4-brom-anil], Vanillin-[4-brom-anil] $C_{14}H_{12}O_2NBr = C_6H_4Br \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln (aus Petroläther). F: 123—124° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 456). Farbänderungen unter verschiedenen Bedingungen: S., F.

Ameisensäure-[4-brom-anilid], 4-Brom-formanilid $C_7H_6ONBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CHO$ *(S. 642)*. Krystallographische Untersuchung: ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2002. — Gleichgewicht und Geschwindigkeit der Reaktion $C_6H_4Br \cdot NH_2 + HCO_2H \rightleftharpoons C_6H_4Br \cdot NH \cdot CHO + H_2O$ in wäßr. Pyridin bei 100°: DAVIS, *Ph. Ch.* **78**, 362; D., RIXON, *Soc.* **107**, 733.

Essigsäure-[4-brom-anilid], 4-Brom-acetanilid $C_8H_8ONBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 642)*. *B.* {Aus N-Brom-acetanilid ... (CHATTAWAY, ORTON, *B.* **32**, 3577}; vgl. a. SLOSSON, *B.* **28**, 3266; BOISMENU, *C. r.* **153**, 679). Aus 4-Brom-malonanilsäure beim Schmelzen (CHATTAWAY, MASON, *Soc.* **97**, 344). — Krystallographische Untersuchung: MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* **31**, 318; ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2002. Existiert in zwei Formen: labile Nadeln und stabile Prismen (CH., LAMBERT, *Soc.* **107**, 1766; SIDGWICK, *Soc.* **107**, 676). Beim Abkühlen einer heiß gesättigten alkoh. Lösung von 4-Brom-acetanilid scheidet sich die labile Form aus; diese löst sich allmählich wieder in der Mutterlauge, worauf die stabile Form auskrystallisiert (CH., L.). Schneller als in Alkohol vollzieht sich die Umwandlung in Benzol oder in Chloroform; beim Abkühlen von heißen Lösungen in diesen Mitteln wird nur die stabile Form erhalten (CH., L.). Hitze beschleunigt die Umwandlung (CH., L.). Beide Formen schmelzen bei 168° (S.). Die bei 5° gesättigte Lösung der labilen Form in Benzol enthält 2,4 g im Liter (S.). Löslichkeit beider Formen in Alkohol: CH., L. — Liefert beim Erhitzen mit Lithium auf 210° und folgenden Behandeln mit Wasser Anilin und Acetanilid (SPENCER, PRICE, *Soc.* **97**, 388); beim Erhitzen mit Calcium auf 200° und folgenden Zersetzen mit Wasser entstehen wenig Anilin und Acetanilid sowie Spuren von Phenylcarbylamin (SP., PR.).

Chloressigsäure-[4-brom-anilid] $C_8H_7ONClBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ *(S. 643)*. *B.* Aus Chloracetanilid und Brom in Eisessig (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 110). — Krystalle (aus Eisessig oder verd. Alkohol). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 315.

Thioessigsäure-[4-brom-anilid], 4-Brom-thioacetanilid $C_8H_8NBrS = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CS \cdot CH_3$. *B.* Aus Monothiomalonsäure-mono-[4-brom-anilid] (S. 320) beim Erhitzen auf 150° (WORRALL, *Am. Soc.* **40**, 421). — Tafeln (aus Alkohol). F: 153°.

Essigsäure-[N-methyl-4-brom-anilid], N-Methyl-4-brom-acetanilid $C_9H_{10}ONBr = C_6H_4Br \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 643)*. Monoklin prismatisch (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2002; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 245).

Essigsäure-[N-äthyl-4-brom-anilid], N-Äthyl-4-brom-acetanilid $C_{10}H_{12}ONBr = C_6H_4Br \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. Orangefarbene Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff) (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *Pr. Roy. Soc.* [A] **90** [1914], 172). Monoklin prismatisch (A., C., R.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 245).

Propionsäure-[4-brom-anilid] $C_9H_{10}ONBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$ *(S. 643)*. Rhombisch (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2002; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 251).

Buttersäure-[4-brom-anilid] $C_{10}H_{12}ONBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Buttersäurechlorid mit 4-Brom-anilin (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222). — F: 115°.

n-Valeriansäure-[4-brom-anilid] $C_{11}H_{14}ONBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. F: 108° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

n-Capronsäure-[4-brom-anilid] $C_{12}H_{16}ONBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. F: 105° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Önanthsäure-[4-brom-anilid] $C_{13}H_{18}ONBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. F: 98° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Caprylsäure-[4-brom-anilid] $C_{14}H_{20}ONBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. F: 103° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Pelargonsäure-[4-brom-anilid] $C_{15}H_{22}ONBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. F: 100° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Caprinsäure-[4-brom-anilid] $C_{16}H_{24}ONBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_8\cdot CH_3$. F: 102° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Undecylsäure-[4-brom-anilid] $C_{17}H_{26}ONBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_9\cdot CH_3$. F: 102° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Laurinsäure-[4-brom-anilid] $C_{18}H_{28}ONBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{10}\cdot CH_3$. F: 104° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Myristinsäure-[4-brom-anilid] $C_{20}H_{32}ONBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{12}\cdot CH_3$. F: 107° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Palmitinsäure-[4-brom-anilid] $C_{22}H_{36}ONBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. F: 110° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Stearinsäure-[4-brom-anilid] $C_{24}H_{40}ONBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$. F: 114° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

4-Brom-benzoesäure-[4-brom-anilid] $C_{13}H_9ONBr_2 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Behandeln von 4.4′-Dibrom-benzophenon-oxim mit Phosphorpentachlorid in Äther (MONTAGNE, *B.* **51**, 1485). — Krystalle (aus Alkohol). F: 223,5°.

2-Nitroso-benzoesäure-[4-brom-anilid] $C_{13}H_9O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO$. *B.* Beim Belichten von N-[2-Nitro-benzal]-4-brom-anilin in Benzol (SENIER, CLARKE, *Soc.* **105**, 1920). — Zersetzt sich oberhalb 170°.

Malonsäure-mono-[4-brom-anilid], N-[4-Brom-phenyl]-malonamidsäure, 4-Brom-malonanilsäure $C_9H_8O_3NBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester durch Verseifung (CHATTAWAY, MASON, *Soc.* **97**, 344). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 169° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in heißem Alkohol. — Beim Schmelzen bildet sich 4-Brom-acetanilid.

Malonsäure-äthylester-[4-brom-anilid], 4-Brom-malonanilsäure-äthylester $C_{11}H_{12}O_3NBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von Malonester mit 4-Brom-anilin, neben 4.4′-Dibrom-malonanilid (CHATTAWAY, MASON, *Soc.* **97**, 344). — Prismen (aus Alkohol). F: 99°. Leicht löslich in Alkohol.

Malonsäure-bis-[4-brom-anilid], 4.4′-Dibrom-malonanilid $C_{15}H_{12}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Neben 4-Brom-malonanilsäure-äthylester beim Kochen von Malonester mit 4-Brom-anilin (CHATTAWAY, MASON, *Soc.* **97**, 343). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 268°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, mäßig löslich in heißem Eisessig. — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf den Schmelzpunkt.

Malonsäure-mono-[thio-4-brom-anilid], Monothiomalonsäure-mono-[4-brom-anilid] $C_9H_8O_2NBrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Acetylmalonsäure-äthylester-[thio-4-brom-anilid] (S. 322) beim Behandeln mit warmer Natronlauge (WORRALL, *Am. Soc.* **40**, 421). — Cremefarbene Nadeln und Platten (aus Wasser). Schmilzt beim Eintauchen in ein auf 131° erhitztes Bad teilweise unter Aufschäumen und wird dann wieder fest. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Löst sich in Natronlauge und in wäßr. Ammoniak. — Liefert beim Erhitzen auf 150° Thioessigsäure-[4-brom-anilid]. Gibt ein unbeständiges Silbersalz.

4-Brom-carbanilsäure-äthylester, 4-Brom-phenylurethan $C_9H_{10}O_2NBr = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 645)*. *B.* Aus 4-Brom-phenylisocyanat beim Erwärmen mit absol. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **87**, 517).

N.N′-Bis-[4-brom-phenyl]-harnstoff, 4.4′-Dibrom-symm.-diphenylharnstoff $C_{13}H_{10}ON_2Br_2 = (C_6H_4Br\cdot NH)_2CO$ *(S. 645)*. *B.* Aus 4-Brom-phenylisocyanat beim Kochen mit Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **87**, 517). — Löslich in heißem Eisessig (C.). — Gibt mit Oxalylchlorid auf dem Wasserbad 1.3-Bis-[4-brom-phenyl]-parabansäure (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1400).

Allophansäure-[4-brom-anilid], ω-[4-Brom-phenyl]-biuret $C_8H_8O_2N_3Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des N-[4-Brom-phenyl]-N′-cyan-harnstoffs beim Erwärmen mit 1,5 Mol Wasserstoffperoxyd und wenig konz. Kalilauge auf 50° oder beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 50° (BÖESEKEN, *R.* **29**, 290). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzungspunkt: ca. 230°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Kalilauge.

N-[4-Brom-phenyl]-N'-cyan-harnstoff $C_8H_6ON_3Br$ = $C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von 5-[4-Brom-anilino]-3-benzoyl-1.2.4-oxdiazol (Syst. No. 4565) mit Kaliumäthylat-Lösung; das so gewonnene Kaliumsalz wird in Aceton gelöst und durch Salzsäure zersetzt (BÖESEKEN, *R.* **29**, 286). — Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 325°. Sehr wenig löslich in Wasser. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 2,4 × 10^{-4} (aus der elektrischen Leitfähigkeit in Wasser ermittelt), 1,5 × 10^{-4} (aus der colorimetrisch bestimmten Wasserstoffionen-Konzentration ermittelt). — Beim Kochen mit verd. Salzsäure entstehen Harnstoff und 4-Brom-anilin. Das Kaliumsalz liefert beim Erwärmen mit 1,5 Mol Wasserstoffperoxyd und wenig konz. Kalilauge auf 50° oder beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 50° ω-[4-Brom-phenyl]-biuret; beim Erwärmen des Kaliumsalzes mit Ammoniumsulfid auf 100° bildet sich ω-[4-Brom-phenyl]-monothiobiuret. — $KC_8H_5ON_3Br$. Krystalle (aus verd. Alkohol). — $Cu(C_8H_5ON_3Br)_2$. Krystallinischer gelbgrüner Niederschlag. — Silbersalz. Flockiger Niederschlag. Am Licht beständig. — $AgC_8H_5ON_3Br + NH_3$. Krystalle. Am Licht ziemlich beständig.

Monothioallophansäure-[4-brom-anilid], ω-[4-Brom-phenyl]-monothiobiuret $C_8H_8ON_3BrS$ = $C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des N-[4-Brom-phenyl]-N'-cyan-harnstoffs beim Erwärmen mit Ammoniumsulfid auf 100° (BÖESEKEN, *R.* **29**, 291). — Nadeln von stark bitterem Geschmack (aus verd. Alkohol). Löslich in starken Alkalien, schwer löslich in Ammoniak.

N-[4-Brom-phenyl]-N'-carbaminyl-guanidin, [4-Brom-phenylguanyl]-harnstoff $C_8H_9ON_4Br$ = $C_6H_4Br \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Einw. von alkoh. Salzsäure auf 4-Brom-benzoldiazodicyandiamid (Syst. No. 2228) (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 243). — Prismen (aus 80%igem Alkohol). F: 152°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Alkohol. — $C_8H_9ON_4Br + HCl$. Blättchen. F: ca. 170°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N-[4-Brom-phenyl]-N'-cyan-guanidin $C_8H_7N_4Br$ = $C_6H_4Br \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CN$ bezw. desmotrope Formen. *B.* In sehr geringer Menge beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Suspension von 4-Brom-benzoldiazodicyandiamid (Syst. No. 2228) und Zersetzen des Reaktionsproduktes durch Wasser (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 251). — Blättchen (aus Alkohol). F: 196—197°. Löslich in Wasser und Alkohol und in Alkalien.

4-[4-Brom-phenyl]-semicarbazid $C_7H_8ON_3Br$ = $C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Brom-phenylharnstoff beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat in absol. Alkohol (WHEELER, *Am. Soc.* **51**, 3654). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 254°. Unlöslich in Wasser und Alkohol in der Kälte.

5.8-Dioxy-2.3-dihydro-naphthochinon-(1.4)-mono-[4-brom-phenylsemicarbazon] $C_{17}H_{14}O_4N_3Br$ = $C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_{10}H_6O(OH)_2$. Zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. Ergw. Bd. VI, S. 573. — *B.* Aus 1.4.5.8-Tetraoxy-naphthalin und 4-[4-Brom-phenyl]-semicarbazid in Alkohol (WHEELER, EDWARDS, *Am. Soc.* **38**, 391). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). Zersetzt sich bei 220—223°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

N-Allyl-N'-4-[brom-phenyl]-thioharnstoff $C_{10}H_{11}N_2BrS$ = $C_6H_4Br \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. Bei Einw. von Acetylchlorid auf die Lösung in Benzol bildet sich N-Allyl-N'-[4-brom-phenyl]-N'-acetyl-thioharnstoff (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 138). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder beim Erwärmen mit konz. Salzsäure unter Druck auf dem Wasserbad entsteht 2-[4-Brom-phenylimino]-5-methyl-thiazolidin (Syst. No. 4271).

N-Allyl-N'-[4-brom-phenyl]-N'-acetyl-thioharnstoff $C_{12}H_{13}ON_2BrS$ = $C_6H_4Br \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Zusatz von Acetylchlorid zu einer Lösung von N-Allyl-N'-[4-brom-phenyl]-thioharnstoff in Benzol (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 138). — Krystalle. F: 86°. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 4-Brom-acetanilid und Allylsenföl. Bei Einw. von alkoh. Kalilauge entsteht N-Allyl-N'-[4-brom-phenyl]-thioharnstoff.

4-Brom-phenylisocyanat C_7H_4ONBr = $C_6H_4Br \cdot N:CO$ *(S. 647). B.* Aus Phenylisocyanatdibromid (S. 260) beim Erhitzen (CURTIUS, *J. pr.* [2] **87**, 517). — Nadeln von stechendem Geruch. F: 42°. Kp_{14}: 158°. — Liefert beim Kochen mit Wasser N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-harnstoff. Beim Erwärmen mit absol. Alkohol entsteht 4-Brom-phenylurethan.

d-Weinsäure-bis-[4-brom-anilid] $C_{16}H_{14}O_4N_2Br_2$ = $C_6H_4Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-anilin beim Erhitzen mit d-Weinsäure auf 150—160° oder mit Dimethyl-d-tartrat auf 130—140° (FRANKLAND, TWISS, *Soc.* **97**, 157). — Tafeln (aus Alkohol + Pyridin). F: 264° (Zers.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Pyridin, schwer in den meisten übrigen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: +193,4° (in Pyridin; p = 5). Drehungsvermögen in Methanol: F., T.

Oximinoessigsäure-[4-brom-anilid] $C_8H_7O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Brom-anilin mit Chloralhydrat und Hydroxylaminsulfat in schwefelsaurer Lösung (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 239; GEIGY A. G., D. R. P. 313725; *C.* **1919** IV, 665; *Frdl.* **13**, 449). — F: 167°. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 95° bis 110° und folgenden Eintragen in Wasser 5-Brom-isatin (S.).

[4-Brom-phenyliminomethyl]-malonsäure-äthylester-nitril, β-[4-Brom-phenylimino]-α-cyan-propionsäure-äthylester bezw. [4-Brom-anilinomethylen]-malonsäure-äthylester-nitril, [4-Brom-anilinomethylen]-cyanessigsäureäthylester $C_{12}H_{11}O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot N:CH\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_4Br\cdot NH\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anilinomethylenmalonsäure-äthylester-nitril (S. 279) bei Einw. von Brom (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 963). Aus N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-formamidin beim Erhitzen mit Cyanessigester (D., GR.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 148°.

Acetylmalonsäure-äthylester-[thio-4-brom-anilid] $C_{13}H_{14}O_3NBrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot CS:CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Brom-phenylsenföl beim Behandeln mit Natriumacetessigester in Äther und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Säure (WORRALL, *Am. Soc.* **40**, 421). — F: 81—83°. — Liefert beim Behandeln mit warmer Natronlauge Malonsäure-mono-[thio-4-brom-anilid] (S. 320).

N.N'-Dimethyl-N.N'-bis-[4-brom-phenyl]-äthylendiamin $C_{16}H_{18}N_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin beim Behandeln mit Brom in Eisessig (v. BRAUN, ARKUSZEWSKI, *B.* **49**, 2611). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 169°. Schwer löslich in Alkohol.

N-Methyl-N'-äthyl-N.N'-bis-[4-brom-phenyl]-äthylendiamin $C_{17}H_{20}N_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Bromieren von N-Methyl-N'-äthyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin in Eisessig (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **51**, 739). — Nadeln (aus Alkohol). F: 100°.

4-Chlor-benzolsulfonsäure-[4-brom-anilid] $C_{12}H_9O_2NClBrS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-benzolsulfonsäurechlorid und 4-Brom-anilin in Äther bei Gegenwart von Pyridin (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1820). — Prismen. F: 163°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig.

4-Brom-benzolsulfonsäure-[4-brom-anilid] $C_{12}H_9O_2NBr_2S = C_6H_4Br\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4Br$. Prismen. F: 141° (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1820).

4-Jod-benzolsulfonsäure-[4-brom-anilid] $C_{12}H_9O_2NBrIS = C_6H_4Br\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4I$. Tafeln. F: 174° (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1821).

4-Chlor-benzolsulfonsäure-[N-chlor-4-brom-anilid] $C_{12}H_8O_2NCl_2BrS = C_6H_4Br\cdot NCl\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-benzolsulfonsäure-[4-brom-anilid] beim Behandeln mit unterchloriger Säure in Chloroform (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1820). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 127°.

4-Brom-benzolsulfonsäure-[N-chlor-4-brom-anilid] $C_{12}H_8O_2NClBr_2S = C_6H_4Br\cdot NCl\cdot SO_2\cdot C_6H_4Br$. Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 141° (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1820).

4-Jod-benzolsulfonsäure-[N-chlor-4-brom-anilid] $C_{12}H_8O_2NClBrIS = C_6H_4Br\cdot NCl\cdot SO_2\cdot C_6H_4I$. Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 137° (Zers.) (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1821).

N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-sulfamid, 4.4'-Dibrom-sulfanilid $C_{12}H_{10}O_2N_2Br_2S = C_6H_4Br\cdot NH\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus Sulfanilid beim Behandeln mit Brom in Chloroform oder Benzol (WOHL, KOCH, *B.* **43**, 3306). — Tafeln (aus Äther). F: 124—125°. Schwer löslich in heißem Wasser. — Beim Einleiten von Stickoxyden in die äther. Lösung und Versetzen des Gemisches mit β-Naphthol bildet sich neben [4-Brom-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) ein rotbraunes Produkt (W., K., *B.* **43**, 3303). Bei Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht 4-Brom-acetanilid.

N-Nitroso-N-methyl-4-brom-anilin, Methyl-[4-brom-phenyl]-nitrosamin $C_7H_7ON_2Br = C_6H_4Br\cdot N(NO)\cdot CH_3$ *(S. 650)*. *B.* Neben anderen Produkten bei Einw. von Bromwasserstoff auf Methylphenylnitrosamin in Alkohol + Äther bei —5° (O. FISCHER, *B.* **45**, 1101). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 76°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. — Beim Einleiten von Bromwasserstoff in die alkoholisch-ätherische Lösung bei 0° entsteht das Hydrobromid des N-Methyl-4-brom-anilins.

Essigsäure-[4-chlor-2-brom-anilid], 4-Chlor-2-brom-acetanilid $C_8H_7ONClBr = C_6H_3ClBr\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 651)*. *B.* Aus Essigsäure-[4-chlor-anilid] beim Erhitzen mit

Brom und Natriumacetat in Eisessig (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 92). Aus Malonsäure-mono-[4-chlor-2-brom-anilid] beim Erhitzen (CH., CL., *Soc.* **109**, 102). — Existiert in zwei Modifikationen: Beim Abkühlen einer heiß gesättigten Lösung in Eisessig fallen dünne Nadeln der labilen Form aus, die sich allmählich in die stabile, aus derben Krystallen bestehende Form verwandeln (CH., CL.). Krystallographische Untersuchung: ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2002. 100 g der gesättigten alkoholischen Lösung der stabilen Form enthalten bei 10° 4,33 g, bei 45° 13,72 g (CH., LAMBERT, *Soc.* **107**, 1770).

Buttersäure-[4-chlor-2-brom-anilid] $C_{10}H_{11}ONClBr = C_6H_3ClBr\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-2-brom-anilin mit Buttersäureanhydrid (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 93). — Nadeln. F: 111,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

2-Nitro-benzoesäure-[4-chlor-2-brom-anilid] $C_{13}H_8O_3N_2ClBr = C_6H_3ClBr\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzoylchlorid und 4-Chlor-2-brom-anilin in Äther bei Gegenwart von Pyridin oder Sodalösung (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 94). — Tafeln. F: 166°. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

3-Nitro-benzoesäure-[4-chlor-2-brom-anilid] $C_{13}H_8O_3N_2ClBr = C_6H_3ClBr\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoylchlorid und 4-Chlor-2-brom-anilin in Äther bei Gegenwart von Pyridin oder Sodalösung (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 94). — Tafeln (aus Eisessig). F: 167,5°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

4-Nitro-benzoesäure-[4-chlor-2-brom-anilid] $C_{13}H_8O_3N_2ClBr = C_6H_3ClBr\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoylchlorid und 4-Chlor-2-brom-anilin in Äther bei Gegenwart von Pyridin oder Sodalösung (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 95). — Beim Abkühlen einer heiß gesättigten alkoholischen Lösung fallen fast farblose Nadeln aus, die sich allmählich in blaßgelbe Tafeln verwandeln. Beide Formen schmelzen bei 174°. Leicht löslich in siedendem Eisessig, schwerer in siedendem Alkohol.

Phenylessigsäure-[4-chlor-2-brom-anilid] $C_{14}H_{11}ONClBr = C_6H_3ClBr\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenacetylchlorid und 4-Chlor-2-brom-anilin in Äther bei Gegenwart von Pyridin (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 93). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

Oxalsäure-mono-[4-chlor-2-brom-anilid], 4-Chlor-2-brom-oxanilsäure $C_8H_5O_3NClBr = C_6H_3ClBr\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester durch Verseifung (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 100). — Nadeln (aus Benzol). F: 126—127° (Zers.). Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser).

Oxalsäure-äthylester-[4-chlor-2-brom-anilid], 4-Chlor-2-brom-oxanilsäure-äthylester $C_{10}H_9O_3NClBr = C_6H_3ClBr\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-2-brom-anilin und überschüssigem Oxalester bei 220° (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 100). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121°. Leicht löslich in Alkohol.

Oxalsäure-amid-[4-chlor-2-brom-anilid], [4-Chlor-2-brom-phenyl]-oxamid $C_8H_6O_2N_2ClBr = C_6H_3ClBr\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Chlor-2-brom-oxanilsäure-äthylester beim Einleiten von Ammoniak in die Lösung in heißem Alkohol (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 100). — Nadeln (aus Alkohol). F: 236°.

Oxalsäure-bis-[4-chlor-2-brom-anilid], 4.4'-Dichlor-2.2'-dibrom-oxanilid $C_{14}H_8O_2N_2Cl_2Br_2 = C_6H_3ClBr\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3ClBr$. *B.* Beim Erhitzen von Oxalester mit überschüssigem 4-Chlor-2-brom-anilin auf 220° (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 100). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 295°. Leicht löslich in heißem Nitrobenzol, sehr wenig in siedendem Eisessig.

Malonsäure-mono-[4-chlor-2-brom-anilid], 4-Chlor-2-brom-malonanilsäure $C_9H_7O_3NClBr = C_6H_3ClBr\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester durch Verseifung (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 102). — Prismen (aus Wasser). F: 161° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. — Beim Schmelzen entsteht 4-Chlor-2-brom-acetanilid.

Malonsäure-äthylester-[4-chlor-2-brom-anilid], 4-Chlor-2-brom-malonanilsäure-äthylester $C_{11}H_{11}O_3NClBr = C_6H_3ClBr\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-2-brom-anilin beim Erhitzen mit Malonester (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 102). — Tafeln (aus Alkohol). F: 83,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Malonsäure-amid-[4-chlor-2-brom-anilid], N-[4-Chlor-2-brom-phenyl]-malonamid $C_9H_8O_2N_2ClBr = C_6H_3ClBr\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in die alkoh. Lösung von 4-Chlor-2-brom-malonanilsäure-äthylester (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 102). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Malonsäure-bis-[4-chlor-2-brom-anilid], 4.4'-Dichlor-2.2'-dibrom-malonanilid $C_{15}H_{10}O_2N_2Cl_2Br_2 = C_6H_3ClBr\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3ClBr$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-2-brom-anilin mit Malonester (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 102). — Prismen (aus Eisessig). F: 221°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig.

4-Chlor-2-brom-carbanilsäure-methylester $C_8H_7O_2NClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-2-brom-anilin und Chlorameisensäuremethylester in Äther bei Gegenwart von Pyridin (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 98). — Nadeln (aus Alkohol). F: 87,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

4-Chlor-2-brom-carbanilsäure-äthylester, [4-Chlor-2-brom-phenyl]-urethan $C_9H_9O_2NClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-2-brom-anilin und Chlorameisensäureäthylester in Äther bei Gegenwart von Pyridin (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 98). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

N.N'-Bis-[4-chlor-2-brom-phenyl]-harnstoff, 4.4'-Dichlor-2.2'-dibrom-symm.-diphenylharnstoff $C_{13}H_8ON_2Cl_2Br_2 = (C_6H_3ClBr \cdot NH)_2CO$. *B.* Aus 4-Chlor-2-brom-anilin und Harnstoff bei 40-stündigem Erhitzen auf 180° (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 99). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 274°.

Benzolsulfonsäure-[4-chlor-2-brom-anilid] $C_{12}H_9O_2NClBrS = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-2-brom-anilin und Benzolsulfochlorid in Äther bei Gegenwart von Pyridin (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 103). — Prismen (aus Alkohol). F: 128°. Sehr leicht löslich in Eisessig und Alkohol.

4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-[4-chlor-2-brom-anilid] $C_{13}H_{10}O_4N_2ClBrS = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. Blaßgelbe Prismen. F: 165° (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 104). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

p-Toluolsulfonsäure-[4-chlor-2-brom-anilid] $C_{13}H_{11}O_2NClBrS = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 126,5° (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 104). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Benzolsulfonsäure-[N.4-dichlor-2-brom-anilid] $C_{12}H_8O_2NCl_2BrS = C_6H_3ClBr \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-[4-chlor-2-brom-anilid] bei Einw. von unterchloriger Säure (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 103). — Prismen. F: 123° (bei raschem Erhitzen).

4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-[N.4-dichlor-2-brom-anilid] $C_{13}H_9O_4N_2Cl_2BrS = C_6H_3ClBr \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. Prismen. F: 122° (bei raschem Erhitzen) (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 104).

p-Toluolsulfonsäure-[N.4-dichlor-2-brom-anilid] $C_{13}H_{10}O_2NCl_2BrS = C_6H_3ClBr \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Prismen (aus Chloroform). F: 77° (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 104). Sehr leicht löslich in Chloroform.

5-Chlor-3-brom-anilin $C_6H_5NClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Chlor-3-brom-1-nitrobenzol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** I, 834). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Leicht flüchtig mit Wasserdampf.

Essigsäure-[2-chlor-4-brom-anilid], 2-Chlor-4-brom-acetanilid $C_8H_7ONClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (*S. 652*). *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Essigsäure-[4-brom-anilid] und Natriumacetat in Eisessig (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 91). Aus Malonsäure-mono-[2-chlor-4-brom-anilid] beim Erhitzen (CH., CL., *Soc.* **109**, 102). — Existiert in zwei Formen: Beim Abkühlen von heiß gesättigten Lösungen in Alkohol oder Eisessig fallen dünne Nadeln der labilen Form aus, die sich allmählich in die rhombischen Krystalle der stabilen Form umwandeln (CH., CL.). Krystallographische Untersuchung: ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2002. In 100 g der gesättigten alkoholischen Lösung der stabilen Form sind bei 10° 2,58 g, bei 45° 8,19 g enthalten (CH., LAMBERT, *Soc.* **107**, 1770).

Buttersäure-[2-chlor-4-brom-anilid] $C_{10}H_{11}ONClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlor-4-brom-anilin mit Buttersäureanhydrid (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 93). — Nadeln. F: 110°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Petroläther.

2-Nitro-benzoesäure-[2-chlor-4-brom-anilid] $C_{13}H_8O_3N_2ClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzoylchlorid und 2-Chlor-4-brom-anilin in Äther bei Gegenwart von Pyridin oder Sodalösung (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 94). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol.

3-Nitro-benzoesäure-[2-chlor-4-brom-anilid] $C_{13}H_8O_3N_2ClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Nadeln (aus Eisessig). F: 191° (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 94). Leicht löslich in siedendem Eisessig, schwer in siedendem Alkohol.

4-Nitro-benzoesäure-[2-chlor-4-brom-anilid] $C_{13}H_8O_3N_2ClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Beim Abkühlen einer konzentrierten siedenden alkoholischen Lösung fallen fast farblose dünne Krystalle aus, die sich in blaßgelbe Tafeln (stabile Form) umwandeln (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 95). Die stabile Form schmilzt bei 199°. Mäßig löslich in siedendem Eisessig, schwer in siedendem Alkohol.

Phenylessigsäure-[2-chlor-4-brom-anilid] $C_{14}H_{11}ONClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenacetylchlorid und 2-Chlor-4-brom-anilin in Äther bei Gegenwart von Pyridin (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 93). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150°. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

Oxalsäure-mono-[2-chlor-4-brom-anilid], 2-Chlor-4-brom-oxanilsäure $C_8H_5O_3NClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester durch Verseifung (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 99). — Nadeln (aus Benzol). F: 131° (Zers.). Krystallisiert aus Wasser mit $1 H_2O$.

Oxalsäure-äthylester-[2-chlor-4-brom-anilid], 2-Chlor-4-brom-oxanilsäure-äthylester $C_{10}H_9O_3NClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Chlor-4-brom-anilin und überschüssigem Oxalester bei 220° (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 99). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124°. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

Oxalsäure-amid-[2-chlor-4-brom-anilid], [2-Chlor-4-brom-phenyl]-oxamid $C_8H_6O_2N_2ClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Chlor-4-brom-oxanilsäure-äthylester beim Einleiten von Ammoniak in die warme alkoholische Lösung (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 100). — Nadeln. F: 243°. Leicht löslich in heißem Nitrobenzol, ziemlich leicht in siedendem Alkohol.

Oxalsäure-bis-[2-chlor-4-brom-anilid], 2.2'-Dichlor-4.4'-dibrom-oxanilid $C_{14}H_8O_2N_2Cl_2Br_2 = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3ClBr$. *B.* Beim Erhitzen von Oxalester mit überschüssigem 2-Chlor-4-brom-anilin auf 220° (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 100). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 285°. Schwer löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, leicht in heißem Nitrobenzol.

Malonsäure-mono-[2-chlor-4-brom-anilid], 2-Chlor-4-brom-malonanilsäure $C_9H_7O_3NClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester durch Verseifung (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 102). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt, schnell erhitzt, bei 165° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Beim Schmelzen entsteht 2-Chlor-4-brom-acetanilid.

Malonsäure-äthylester-[2-chlor-4-brom-anilid], 2-Chlor-4-brom-malonanilsäure-äthylester $C_{11}H_{11}O_3NClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Chlor-4-brom-anilin beim Erhitzen mit Malonester (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 101). — Tafeln (aus Alkohol). F: 81,5°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol.

Malonsäure-amid-[2-chlor-4-brom-anilid], N-[2-Chlor-4-brom-phenyl]-malonamid $C_9H_8O_2N_2ClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in die alkoh. Lösung von 2-Chlor-4-brom-malonanilsäure-äthylester (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 102). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149°. Leicht löslich in Alkohol.

Malonsäure-bis-[2-chlor-4-brom-anilid], 2.2'-Dichlor-4.4'-dibrom-malonanilid $C_{15}H_{10}O_2N_2Cl_2Br_2 = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3ClBr$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-4-brom-anilin mit Malonester (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 101). — Nadeln (aus Eisessig). F: 214°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig.

2-Chlor-4-brom-carbanilsäure-methylester $C_8H_7O_2NClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-4-brom-anilin und Chlorameisensäuremethylester in Äther bei Gegenwart von Pyridin (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 97). — Nadeln (aus Alkohol). F: 76,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

2-Chlor-4-brom-carbanilsäure-äthylester, [2-Chlor-4-brom-phenyl]-urethan $C_9H_9O_2NClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Chlor-4-brom-anilin und Chlorameisensäureäthylester in Äther bei Gegenwart von Pyridin (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 97). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96°. Leicht löslich in Alkohol.

N.N'-Bis-[2-chlor-4-brom-phenyl]-harnstoff, 2.2'-Dichlor-4.4'-dibrom-symm.-diphenylharnstoff $C_{13}H_8ON_2Cl_2Br_2 = (C_6H_3ClBr \cdot NH)_2CO$. *B.* Aus 2-Chlor-4-brom-anilin bei 40-stündigem Erhitzen mit Harnstoff auf 180° (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 98). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 279°. Sehr wenig löslich in siedendem Eisessig, ziemlich leicht in heißem Nitrobenzol.

Benzolsulfonsäure-[2-chlor-4-brom-anilid] $C_{12}H_9O_2NClBrS = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Chlor-4-brom-anilin und Benzolsulfochlorid in Äther bei Gegenwart von Pyridin (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 103). — Prismen (aus Alkohol). F: 122°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-[2-chlor-4-brom-anilid] $C_{13}H_{10}O_4N_2ClBrS = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. Blaßgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 164,5° (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 104). Leicht löslich in siedendem Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol.

p-Toluolsulfonsäure-[2-chlor-4-brom-anilid] $C_{13}H_{11}O_2NClBrS = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 121° (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 103). Leicht löslich in Alkohol.

Benzolsulfonsäure-[N.2-dichlor-4-brom-anilid] $C_{12}H_8O_2NCl_2BrS = C_6H_3ClBr\cdot NCl\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-[2-chlor-4-brom-anilid] und unterchloriger Säure (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 103). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 111° bis 112° (bei raschem Erhitzen).

4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-[N.2-dichlor-4-brom-anilid] $C_{13}H_9O_4N_2Cl_2BrS = C_6H_3ClBr\cdot NCl\cdot SO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. Prismen. F: 123—124° (bei raschem Erhitzen) (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 104).

p-Toluolsulfonsäure-[N.2-dichlor-4-brom-anilid] $C_{13}H_{10}O_2NCl_2BrS = C_6H_3ClBr\cdot NCl\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Prismen (aus Chloroform). F: 78° (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 103). Sehr leicht löslich in Chloroform.

3-Chlor-4-brom-anilin $C_6H_5NClBr = C_6H_3ClBr\cdot NH_2$ *(S. 652)*. *B.* Bei der Destillation von 4-Chlor-5-brom-isatin mit Kalilauge (GRANDMOUGIN, SEYDER, *B.* **47**, 2367). — Krystalle (aus Ligroin). F: 67—68°.

4.6-Dichlor-2-brom-anilin $C_6H_4NCl_2Br = C_6H_2Cl_2Br\cdot NH_2$ *(S. 653)*.
S. 653, Zeile 16 v. o. statt „Syst. No. 2213" lies „Bd. XVI, S. 664".

2.4-Dibrom-anilin $C_6H_5NBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH_2$ *(S. 655)*. *B.* Aus dem Hydrobromid des N-Benzal-2.4-dibrom-anilins (s. u.) durch Eintragen in verd. Schwefelsäure, Einleiten von Wasserdampf und Zersetzen des so erhaltenen Sulfats durch Ammoniak (FRANZEN, HENGLEIN, *J. pr.* [2] **91**, 255). Aus 2.4-Dibrom-acetanilid durch Kochen mit alkoh. Salzsäure (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 91) oder mit 10%iger Kalilauge (MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* **31**, 324). — Rhombisch-bipyramidale Krystalle (aus Chloroform) (M., VAN CH.). F: 80° (FR., H.; M., VAN CH.). Kp_{24}: 156° (M., VAN CH.). Dichte und Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat bei 25°: THOLE, *Soc.* **103**, 320. — 2.4-Dibrom-anilin wird durch Kaliumnitrit in Salpetersäure (D: 1,40) zu 2.4-Dibrom-benzoldiazoniumnitrat diazotiert (M., VAN CH.); beim Diazotieren mit Isoamylnitrit in Alkohol sowie mit Natriumnitrit in Salzsäure oder Schwefelsäure oder beim Einleiten von nitrosen Gasen in die alkoh. Lösung erhält man neben dem Diazoniumsalz 2.4.2'.4'-Tetrabrom-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (M., VAN CH.; GRIESS, *A.* **121**, 273). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_6H_5NBr_2 + C_6H_3O_6N_3$. Orangerote Nadeln. F: 86—86,5° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 782).

N-Methyl-2.4-dibrom-anilin $C_7H_7NBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 655)*. *B.* Bei Einw. von Brom auf 4'-Nitro-4-methylamino-benzhydrol in Chloroform (ESSELEN, CLARKE, *Am. Soc.* **36**, 315). Neben anderen Produkten bei der Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) auf Methylphenylnitrosamin unterhalb 10° (O. FISCHER, *B.* **45**, 1102). — F: 48—49° (F.). — Chloroplatinat. Gelbliche Nadeln. Sintert bei ca. 210° und schmilzt unscharf bei 216° (F.).

N-Benzal-2.4-dibrom-anilin, Benzaldehyd-[2.4-dibrom-anil] $C_{13}H_9NBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-anilin und Benzaldehyd beim Erwärmen in absol. Alkohol (FRANZEN, HENGLEIN, *J. pr.* [2] **91**, 256). Das Hydrobromid entsteht aus dem Dibromid des N-Benzal-4-brom-anilins beim Erwärmen mit absol. Alkohol (FR., HE.). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 67°. — Liefert bei Einw. von Brom in kaltem Chloroform das Dibromid (s. u.) — $C_{13}H_9NBr_2 + HBr$. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, *B.* **48**, 1340. Gelbes Krystallpulver (FR., HE.).

Dibromid des N-Benzal-2.4-dibrom-anilins $C_{13}H_9NBr_4$. *B.* Aus N-Benzal-2.4-dibrom-anilin und Brom in Chloroform unter Kühlung (FRANZEN, HENGLEIN, *J. pr.* [2] **91**, 256). — Orangegelbe Nadeln. F: 115—120° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen mit wenig Alkohol 2.4.6-Tribrom-anilin-hydrobromid, beim Erhitzen mit Alkohol und Pyridin 2.4.6-Tribrom-anilin.

Ameisensäure-[2.4-dibrom-anilid], 2.4-Dibrom-formanilid $C_7H_5ONBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot CHO$ *(S. 657)*. *B.* Aus 2.4-Dibrom-oxanilsäure beim Schmelzen (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 100).

Essigsäure-[2.4-dibrom-anilid], 2.4-Dibrom-acetanilid $C_8H_7ONBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 657)*. *B.* Aus Acetanilid beim Erwärmen mit 2 Mol Brom und 2 Mol Natriumacetat in Eisessig auf dem Wasserbad oder aus 4-Brom-acetanilid beim Erwärmen mit 1 Mol Brom und 1 Mol Natriumacetat in Eisessig (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 91). Zur Bildung nach MANNINO, DI DONATO (*G.* **38** II, 22) aus Acetanilid durch Behandeln mit Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure vgl. MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* **31**, 320. Beim Schmelzen von 2.4-Dibrom-malonanilsäure (CH., MASON, *Soc.* **97**, 344). Aus 2.4-Bis-acetoxymercuri-acetanilid (Syst. No. 2355) in Acetanhydrid beim Behandeln mit Brom in Eisessig (VECCHIOTTI, *G.*

44 II, 37). — *Darst.* {Durch Zufügen . . . . . . (CH., OR., HURTLEY, *B.* 32, 3637}; vgl. dagegen M., VAN CH., *R.* 31, 318). — Krystallographische Untersuchung: M., VAN CH. Existiert in labilen Nadeln und stabilen Prismen (CH., LAMBERT, *Soc.* 107, 1766; SIDGWICK, *Soc.* 107, 676; vgl. a. REMMERS, *B.* 7, 348). Die labile Form scheidet sich beim Abkühlen einer heiß gesättigten alkoholischen Lösung aus und löst sich wieder in der Mutterlauge; aus der Lösung krystallisiert dann, mitunter erst nach Impfung, die stabile Form (CH., L.). Durch Erhöhung der Temperatur wird die Umwandlung beschleunigt (CH., L.). Geschwindigkeit der Umwandlung in verschiedenen Lösungsmitteln: CH., L. Beide Formen schmelzen bei 146° (S.). Die bei 5° gesättigte Lösung der labilen Form in Benzol enthält 11,5 g im Liter (S.). Löslichkeit der beiden Formen in Alkohol: CH., L. Kp_{24-26}: 216—220° (M., VAN CH.).

2 - Nitro - benzoesäure - [2.4 - dibrom - anilid] $C_{13}H_8O_3N_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzoylchlorid und 2.4-Dibrom-anilin in Äther bei Gegenwart von Pyridin oder Sodalösung (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* 109, 94). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 178°. Leicht löslich in siedendem Eisessig, löslich in siedendem Alkohol.

3 - Nitro - benzoesäure - [2.4 - dibrom - anilid] $C_{13}H_8O_3N_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Nadeln. F: 165° (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* 109, 94). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

4 - Nitro - benzoesäure - [2.4 - dibrom - anilid] $C_{13}H_8O_3N_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Bei raschem Abkühlen einer siedend gesättigten alkoholischen Lösung fallen feine, fast farblose Krystalle aus, die sich bei weiterer Berührung mit dem Lösungsmittel in blaßgelbe Tafeln verwandeln (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* 109, 95). Beide Formen schmelzen bei 194°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig, schwerer in siedendem Alkohol.

Phenylessigsäure-[2.4-dibrom-anilid] $C_{14}H_{11}ONBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenacetylchlorid und 2.4-Dibrom-anilin in Äther bei Gegenwart von Pyridin (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* 109, 93). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°.

Oxalsäure-mono-[2.4-dibrom-anilid], 2.4-Dibrom-oxanilsäure $C_8H_5O_3NBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester durch Verseifung (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* 109, 100). — Prismen mit $1H_2O$ (aus Wasser); Nadeln (aus Benzol). F: 138° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. — Liefert beim Schmelzen 2.4-Dibrom-formanilid.

Oxalsäure-äthylester-[2.4-dibrom-anilid], 2.4-Dibrom-oxanilsäure-äthylester $C_{10}H_9O_3NBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-anilin und überschüssigem Oxalester bei 220° (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* 109, 100). — Krystalle (aus Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

Oxalsäure-amid-[2.4-dibrom-anilid], [2.4-Dibrom-phenyl]-oxamid $C_8H_6O_2N_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-oxanilsäure-äthylester beim Einleiten von Ammoniak in die warme alkoh. Lösung (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* 109, 101). — Nadeln (aus Alkohol). F: 250°.

Oxalsäure-bis-[2.4-dibrom-anilid], 2.4.2'.4'-Tetrabrom-oxanilid $C_{14}H_8O_2N_2Br_4 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Aus überschüssigem 2.4-Dibrom-anilin beim Erhitzen mit Oxalester auf 220° (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* 109, 101). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 298°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Nitrobenzol. 1 g löst sich in ca. 1,5 l siedendem Eisessig.

Malonsäure-mono-[2.4-dibrom-anilid], 2.4-Dibrom-malonanilsäure $C_9H_7O_3NBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester durch Verseifung (CHATTAWAY, MASON, *Soc.* 97, 344). — Prismen (aus Alkohol). F: 174° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Liefert beim Schmelzen 2.4-Dibrom-acetanilid.

Malonsäure-äthylester-[2.4-dibrom-anilid], 2.4-Dibrom-malonanilsäure-äthylester $C_{11}H_{11}O_3NBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Malonester mit 2.4-Dibrom-anilin (CHATTAWAY, MASON, *Soc.* 97, 344). — Prismen (aus Alkohol). F: 86°. Leicht löslich in Alkohol.

Malonsäure-amid-[2.4-dibrom-anilid], N-[2.4-Dibrom-phenyl]-malonamid $C_9H_8O_2N_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in die alkoh. Lösung des Äthylesters (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* 109, 102). — Nadeln. F: 164°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Malonsäure-bis-[2.4-dibrom-anilid], 2.4.2'.4'-Tetrabrom-malonanilid $C_{15}H_{10}O_2N_2Br_4 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Beim Erhitzen von Malonester mit 2.4-Dibrom-anilin (CHATTAWAY, MASON, *Soc.* 97, 344). — Prismen oder Nadeln (aus Eisessig). F: 233°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig.

2.4-Dibrom-carbanilsäure-methylester $C_8H_7O_2NBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 657)*. *B.* Aus 2.4-Dibrom-anilin und Chlorameisensäuremethylester in Äther bei Gegenwart von Pyridin (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* 109, 97). — F: 97°.

2.4-Dibrom-carbanilsäure-äthylester, [2.4-Dibrom-phenyl]-urethan $C_9H_9O_2NBr_2$ $= C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 657)*. *B.* Aus 2.4-Dibrom-anilin und Chlorameisensäure-äthylester in Äther bei Gegenwart von Pyridin (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 98). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101°. Leicht löslich in Alkohol.

Oximinoessigsäure-[2.4-dibrom-anilid] $C_8H_6O_2N_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 2.4-Dibrom-anilin mit Chloralhydrat und Hydroxylaminsulfat in schwefelsaurer Lösung (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 239; GEIGY A. G., D.R.P. 313725; *C.* **1919** IV, 665; *Frdl.* **13**, 449). — F: 215°.

4 - Chlor - benzolsulfonsäure - [2.4-dibrom-anilid] $C_{12}H_8O_2NClBr_2S = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-benzolsulfonsäurechlorid und 2.4-Dibrom-anilin in Äther bei Gegenwart von Pyridin (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1820). — Prismen. F: 116°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig.

4-Brom-benzolsulfonsäure-[2.4-dibrom-anilid] $C_{12}H_8O_2NBr_3S = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4Br$. Prismen. F: 147° (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1820).

4 - Nitro - toluol - sulfonsäure - (2) - [2.4 - dibrom-anilid] $C_{13}H_{10}O_4N_2Br_2S = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. Blaßgelbe Prismen. F: 173° (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 104). Löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig.

p-Toluolsulfonsäure-[2.4-dibrom-anilid] $C_{13}H_{11}O_2NBr_2S = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 134° (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 104). Leicht löslich in Alkohol.

4 - Chlor - benzolsulfonsäure - [N - chlor - 2.4 - dibrom - anilid] $C_{12}H_7O_2NCl_2Br_2S = C_6H_3Br_2\cdot NCl\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-benzolsulfonsäure-[2.4-dibrom-anilid] beim Behandeln mit unterchloriger Säure in Chloroform (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1820). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 110° (Zers.).

4 - Brom - benzolsulfonsäure - [N - chlor - 2.4 - dibrom - anilid] $C_{12}H_7O_2NClBr_3S = C_6H_3Br_2\cdot NCl\cdot SO_2\cdot C_6H_4Br$. Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 117° (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1820).

4 - Nitro - toluol - sulfonsäure-(2)-[N-chlor-2.4-dibrom-anilid] $C_{13}H_9O_4N_2ClBr_2S = C_6H_3Br_2\cdot NCl\cdot SO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. Prismen. F: 124—125° (bei raschem Erhitzen) (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 104).

p - Toluolsulfonsäure - [N - chlor - 2.4 - dibrom - anilid] $C_{13}H_{10}O_2NClBr_2S = C_6H_3Br_2\cdot NCl\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Prismen (aus Chloroform). F: 78° (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 104). Sehr leicht löslich in Chloroform.

N-[4-Brom-phenyl]-N'-[2.4-dibrom-phenyl]-sulfamid, 2.4.4'-Tribrom-sulfanilid $C_{12}H_9O_2N_2Br_3S = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus Sulfanilid bei Einw. von Brom in Chloroform (WOHL, KOCH, *B.* **43**, 3307). — Krystalle (aus Benzol). F: 143°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Essigester, Äther und Aceton, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in heißem Wasser, unlöslich in Ligroin. — Reaktion mit Acetanhydrid und Natriumacetat: W., K.

N-Nitroso-N-methyl-2.4-dibrom-anilin, Methyl-[2.4-dibrom-phenyl]-nitrosamin $C_7H_6ON_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf N-Methyl-2.4-dibrom-anilin in salzsaurer Lösung unter Kühlung (O. FISCHER, *B.* **45**, 1102). — Prismen (aus Petroläther). F: 50°.

N.N - Dimethyl - 2.5 - dibrom - anilin, 2.5 - Dibrom - dimethylanilin $C_8H_9NBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5-Dibrom-anilin beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Sodalösung (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **52**, 293). — F: unterhalb —35°. Kp_{10}: 134—137°. — Bei Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure entsteht N-Nitroso-N-methyl-2.5-dibrom-anilin. — Hydrochlorid. Ziemlich schwer löslich. — Pikrat $C_8H_9NBr_2 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Prismen. F: gegen 149°.

Trimethyl - [2.5 - dibrom - phenyl] - ammoniumhydroxyd $C_9H_{13}ONBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — $C_9H_{12}Br_2N\cdot Br + 2Br$. *B.* Aus 2.5-Dibrom-anilin durch Erwärmen mit Dimethylsulfat in Sodalösung, Abtrennen des entstandenen N.N-Dimethyl-2.5-dibrom-anilins und Behandeln der alkal. Mutterlauge mit Brom in der Kälte (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **52**, 294). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 135—136° (Zers.).

N-Nitroso-N-methyl-2.5-dibrom-anilin, Methyl-[2.5-dibrom-phenyl]-nitrosamin $C_7H_6ON_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des N.N-Dimethyl-2.5-dibrom-anilins bei Einw. von Natriumnitrit in Gegenwart von Salzsäure (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **52**, 294). — Nadeln (aus Aceton). F: 86—87°. Leicht löslich in Benzol und Äther.

2.6-Dibrom-anilin $C_6H_5NBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH_2$ *(S. 659). B.* {Man erhitzt 2.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(4) ... ORTON, PEARSON, *Soc.* **93**, 735}; MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* **31**, 334). Aus 2.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(4)-amid beim Kochen mit 75%iger Schwefelsäure (FUCHS, *M.* **36**, 125). — Dichte und Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat bei 25°: THOLE, *Soc.* **103**, 320. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_6H_5NBr_2 + C_6H_3O_6N_3$. Gelbe Nadeln. F: 104° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 782).

3.4-Dibrom-anilin $C_6H_5NBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH_2$ *(S. 660). B.* Aus dem Dibromid des Zimtaldehyd-[3-brom-anils] (S. 315) durch Destillation mit Salzsäure (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1434). — F: 81° (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **52**, 291). Mit Wasserdampf flüchtig (V., S.).

N.N-Dimethyl-3.4-dibrom-anilin, 3.4-Dibrom-dimethylanilin $C_8H_9NBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-3-brom-anilin bei Einw. von Brom in Eisessig (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **52**, 290). Aus 3.4-Dibrom-anilin beim Erwärmen mit Dimethylsulfat in Sodalösung auf dem Wasserbad (V., S.). Bei der Vakuumdestillation von Trimethyl-[3.4-dibrom-phenyl]-ammoniumhydroxyd (V., S.). — Krystalle (aus Aceton). F: 69—70°. Löslich in Benzol, Äther und Alkohol sowie in verd. Salzsäure. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck unter Bildung rotvioletter Produkte. Bei Einw. von Brom auf eine Bromwasserstoff enthaltende Eisessig-Lösung entstehen gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 161—163° (Zers.). 3.4-Dibrom-dimethylanilin liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung N.N-Dimethyl-3.4-dibrom-x-nitro-anilin; daneben entstehen orangerote Nadeln vom Schmelzpunkt 92—94° und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 80—82°. — Pikrat $C_8H_9NBr_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 142—146°.

Trimethyl-[3.4-dibrom-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{13}ONBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Trimethylphenylammoniumbromid oder dem entsprechenden Perbromid beim Erhitzen mit Brom und Eisenpulver im Rohr auf 100—120° (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **52**, 289). Das Perbromid $C_9H_{12}Br_2N \cdot Br + 2Br$ erhält man aus 3.4-Dibrom-anilin beim Erwärmen mit Dimethylsulfat in Sodalösung, Entfernen des entstandenen N.N-Dimethyl-3.4-dibrom-anilins durch Ausziehen mit Äther und Versetzen der mit Bromwasserstoff übersättigten kalten Reaktionslösung mit Brom in Eisessig (V., S.). — Liefert beim Erhitzen im Vakuum neben Nadeln vom Schmelzpunkt 141—143° N.N-Dimethyl-3.4-dibrom-anilin; diese Verbindung entsteht auch in geringer Menge neben violettroten Produkten bei der Destillation des Jodids im Vakuum. — Bromid $C_9H_{12}Br_2N \cdot Br$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: ca. 180° (Zers.). — $C_9H_{12}Br_2N \cdot Br + 2Br$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 147—149° (Zers.). Liefert beim Kochen mit Wasser das Bromid. — Jodid $C_9H_{12}Br_2N \cdot I$. Nadeln (aus verd. Alkohol oder Wasser). F: ca. 185° (Zers.). — $C_9H_{12}Br_2N \cdot I + 2I$. Braune Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 136—138°. Liefert beim Kochen mit Wasser das Jodid.

3.5-Dibrom-anilin $C_6H_5NBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH_2$ *(S. 660).* F: 57° (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **52**, 293). — Addiert bei —75° 2 Mol HCl (v. KORCZYŃSKI, *B.* **43**, 1823).

N.N-Dimethyl-3.5-dibrom-anilin, 3.5-Dibrom-dimethylanilin $C_8H_9NBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-anilin beim Erwärmen mit Dimethylsulfat in Sodalösung (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **52**, 293). — Tafeln (aus Aceton). F: 77—79°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton, schwer in Wasser. — Gibt mit Brom in Bromwasserstoff-Eisessig ein bei etwa 143° schmelzendes unbeständiges Produkt. — Pikrat $C_8H_9NBr_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 151—153°.

Trimethyl-[3.5-dibrom-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{13}ONBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — $C_9H_{12}Br_2N \cdot Br + 2Br$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-anilin durch Erwärmen mit Dimethylsulfat in Sodalösung und Behandeln der vom N.N-Dimethyl-3.5-dibrom-anilin abgetrennten Reaktionslösung mit Brom und Bromwasserstoff (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **52**, 293). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). Schmilzt gegen 149° (Zers.).

Essigsäure-[3.5-dibrom-anilid], 3.5-Dibrom-acetanilid $C_8H_7ONBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 660). B.* Aus N[4]-Acetyl-2.6-dibrom-phenylendiamin-(1.4) durch Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,46) und $K_2S_2O_5$ und Eintragen der erhaltenen, mit Eis verdünnten Diazolösung in wäßrig-alkoholische Kupfersulfat-Lösung (FUCHS, *M.* **36**, 121).

6-Chlor-2.4-dibrom-anilin $C_6H_4NClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NH_2$ *(S. 661).* Thermische Analyse der Gemische mit 2.4.6-Tribrom-anilin: SUDBOROUGH, LAKHUMALANI, *Soc.* **111**, 44.

2.4.6-Tribrom-anilin $C_6H_4NBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH_2$ *(S. 663). B.* Aus Anilin beim Behandeln mit alkal. Bromlösung (FRIES, *A.* **346**, 162) oder mit unterbromiger Säure (STARK, *B.* **43**, 674). Aus dem Dibromid des N-Benzal-2.4-dibrom-anilins (S. 326) beim Erwärmen

mit absol. Alkohol und Pyridin (FRANZEN, HENGLEIN, *J. pr.* [2] **91**, 257). Bei Einw. von überschüssigem Bromwasser auf 3.5-Dibrom-4-amino-benzaldehyd (BLANKSMA, *C.* **1910 I**, 260). Beim Behandeln von Sulfanilsäure mit Brom in heißem Eisessig (FUCHS, *M.* **36**, 124; vgl. SCHMITT, *A.* **120**, 136). Aus Arsanilsäure bei Einw. von Bromwasser (BERTHEIM, *B.* **43**, 530). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120° (FR., HE.), 122° (FUCHS, *M.* **36**, 132). Dichte und Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat bei 25°: THOLE, *Soc.* **103**, 320. Thermische Analyse der Gemische mit 6-Chlor-2.4-dibrom-anilin: SUDBOROUGH, LAKHUMALANI, *Soc.* **111**, 44. — Spaltet bei Behandlung mit Wasserstoff und Palladium in Alkohol das gesamte Brom als Bromwasserstoff ab (BUSCH, STÖVE, *B.* **49**, 1069). — Physiologisches Verhalten: HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* **65**, 84. — $C_6H_4NBr_3 + HBr$. *B.* Beim Erwärmen des Dibromids des N-Benzal-2.4-dibrom-anilins mit wenig Alkohol (FR., HE.). F: 195—196° (Zers.). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_6H_4NBr_3 + C_6H_3O_6N_3$. Blaßorangegelbe Nadeln. F: 111° (korr.) (SU., BEARD, *Soc.* **97**, 782).

S. 663, Zeile 22 v. o. statt „B. 53" lies „A. 53".

Essigsäure-[2.4.6-tribrom-anilid], 2.4.6-Tribrom-acetanilid $C_8H_6ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 665)*. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6-Tribrom-malonanilsäure (CHATTAWAY, MASON, *Soc.* **97**, 345).

Chloressigsäure-[2.4.6-tribrom-anilid] $C_8H_5ONClBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-anilin beim Erhitzen mit Chloracetylchlorid in Toluol auf 110—120° (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 111). — Nadeln (aus Xylol). F: 221—222° (korr.; Zers.). Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln in der Kälte.

Buttersäure-[2.4.6-tribrom-anilid] $C_{10}H_{10}ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Buttersäurechlorid mit 2.4.6-Tribrom-anilin (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222). — F: 179°.

n-Capronsäure-[2.4.6-tribrom-anilid] $C_{12}H_{14}ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. F: 136° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Önanthsäure-[2.4.6-tribrom-anilid] $C_{13}H_{16}ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. F: 134° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Caprylsäure-[2.4.6-tribrom-anilid] $C_{14}H_{18}ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. F: 131° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Pelargonsäure-[2.4.6-tribrom-anilid] $C_{15}H_{20}ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. F: 131° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Caprinsäure-[2.4.6-tribrom-anilid] $C_{16}H_{22}ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. F: 129° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Undecylsäure-[2.4.6-tribrom-anilid] $C_{17}H_{24}ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$. F: 129° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Laurinsäure-[2.4.6-tribrom-anilid] $C_{18}H_{26}ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. F: 126° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Myristinsäure - [2.4.6 - tribrom - anilid] $C_{20}H_{30}ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$. F: 124° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Palmitinsäure - [2.4.6 - tribrom - anilid] $C_{22}H_{34}ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. F: 124° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Stearinsäure-[2.4.6-tribrom-anilid] $C_{24}H_{38}ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. F: 126° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Malonsäure - mono - [2.4.6 - tribrom - anilid], 2.4.6 - Tribrom - malonanilsäure $C_9H_6O_3NBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester durch Verseifen (CHATTAWAY, MASON, *Soc.* **97**, 345). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei ca. 201° (Zers.). Mäßig löslich in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen 2.4.6-Tribrom-acetanilid.

Malonsäure - äthylester - [2.4.6 - tribrom - anilid], 2.4.6-Tribrom-malonanilsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_3NBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben 2.4.6.2'.4'.6'-Hexabrom-malonanilid beim Kochen von Malonester mit 2.4.6-Tribrom-anilin (CHATTAWAY, MASON, *Soc.* **97**, 345). — Prismen (aus Alkohol). F: 177°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

Malonsäure - bis - [2.4.6 - tribrom - anilid], 2.4.6.2'.4'.6' - Hexabrom - malonanilid $C_{15}H_8O_2N_2Br_6 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Br_3$ *(vgl. S. 666)*. *B.* Beim Kochen von Malonester mit 2.4.6-Tribrom-anilin, neben 2.4.6-Tribrom-malonanilsäure-äthylester (CHATTAWAY, MASON, *Soc.* **97**, 344). — Nadeln (aus Eisessig). F: 331° (Zers.). Sehr wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln.

3 - Chlor - 2.4.6 - tribrom - anilin $C_6H_3NClBr_3 = C_6HClBr_3 \cdot NH_2$ *(S. 668)*. *B.* Aus Glutacondialdehyd-bis-[3-chlor-anil] bei Einw. von Brom in Methanol (KÖNIG, *J. pr.* [2] **83**, 416). — Krystalle (aus Ligroin). F: 123—124°.

Glutacondialdehyd-mono-[3-chlor-2.4.6-tribrom-anil] bezw. **1-[3-Chlor-2.4.6-tribrom-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)** $C_{11}H_7ONClBr_3 = C_6HClBr_3 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CHO$ bezw. desmotrope Formen. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei N-[3-Chlor-2.4.6-tribrom-phenyl]-pyridiniumbromid (Syst. No. 3051).

Essigsäure-[3-chlor-2.4.6-tribrom-anilid], 3-Chlor-2.4.6-tribrom-acetanilid $C_8H_5ONClBr_3 = C_6HClBr_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Glutacondialdehyd-bis-[3-chlor-anil] bei Einw. von Brom in Eisessig (König, *J. pr.* [2] **83**, 415). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225°.

3.5-Dichlor-2.4.6-tribrom-anilin $C_6H_2NCl_2Br_3 = C_6Cl_2Br_3 \cdot NH_2$ *(S. 668).* Addiert bei —75° 2 Mol HCl (v. Korczyński, *B.* **43**, 1823).

2.3.4.6-Tetrabrom-anilin $C_6H_3NBr_4 = C_6HBr_4 \cdot NH_2$ *(S. 668).* — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_6H_3NBr_4 + C_6H_3O_6N_3$. Gelbe Nadeln. F: 107,5—108° (korr.) (Sudborough, Beard, *Soc.* **97**, 782).

d) Jod-Derivate.

2-Jod-anilin, o-Jod-anilin $C_6H_6NI = C_6H_4I \cdot NH_2$ *(S. 669).* Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes und der neutralen und angesäuerten alkoholischen Lösung: Purvis, *Soc.* **103**, 1641, 1646.

Glutacondialdehyd-bis-[2-jod-anil] bezw. **1-[2-Jod-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[2-jod-anil]** $C_{17}H_{14}N_2I_2 = C_6H_4I \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_4I$ bezw. $C_6H_4I \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_6H_4I$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus o-Jod-anilin, Pyridin und Bromcyan in Alkohol + Äther (W. König, Habilitationsschrift [Dresden 1907], S. 87; Ismailski, Ж. **50**, 194; *C.* **1923** III, 1357). — $C_{17}H_{14}N_2I_2 + HBr$. Hellrote Tafeln (aus Eisessig), rote, blauschimmernde Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 163° (K.). Gibt beim Erhitzen mit Nitrobenzol (K.) oder Behandeln mit Wasserdampf (I.) [2-Jod-phenyl]-pyridiniumbromid. Färbt tannierte Baumwolle rot (K.).

2-Jod-anilinoessigsäureäthylester $C_{10}H_{12}O_2NI = C_6H_4I \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Acetoxymercuri-anilinoessigsäureäthylester (Syst. No. 2355) durch Einw. der berechneten Menge Jod in Alkalijodid-Lösung (Schoeller, Schrauth, Goldacker, *B.* **44**, 1302). — Graue Blättchen (aus Alkohol). F: 86—87°.

3-Jod-anilin, m-Jod-anilin $C_6H_6NI = C_6H_4I \cdot NH_2$ *(S. 670).* Zur *Darst.* vgl. Mc Combie, Ward, *Soc.* **103**, 1999. — Kp_{15}: 145—146° (Ismailski, Ж. **50**, 196 Anm.; *C.* **1923** III, 1357). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes und der neutralen und angesäuerten alkoholischen Lösung: Purvis, *Soc.* **103**, 1641, 1646. — Liefert bei kurzem Einleiten von Chlor in Eisessig in der Kälte 2.4.6-Trichlor-3-jod-anilin, bei längerem Einleiten oder in der Wärme 2.4.4.5.6.6-Hexachlor-1-jod-cyclohexen-(1)-on-(3) (Mc C., W., *Soc.* **103**, 2000, 2002). — $C_6H_6NI + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 260° (Mc C., W., *Soc.* **103**, 1999).

Glutacondialdehyd-bis-[3-jod-anil] bezw. **1-[3-Jod-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[3-jod-anil]** $C_{17}H_{14}N_2I_2 = C_6H_4I \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_4I$ bezw. $C_6H_4I \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_6H_4I$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus 3-Jod-anilin, Pyridin und Bromcyan (Ismailski, Ж. **50**, 196; *C.* **1923** III, 1357). — $C_{17}H_{14}N_2I_2 + HBr$. Carminrote Blättchen (aus Alkohol). Erweicht bei 133°; F: 138—140°. Gibt beim Behandeln mit Wasserdampf [3-Jod-phenyl]-pyridiniumbromid.

Essigsäure-[3-jod-anilid], 3-Jod-acetanilid $C_8H_8ONI = C_6H_4I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 670).* Liefert beim Einleiten von Chlor in die siedende Lösung in Eisessig 2.4.6-Trichlor-3-jod-acetanilid (Mc Combie, Ward, *Soc.* **103**, 1999).

Chloressigsäure-[3-jod-anilid] $C_8H_7ONClI = C_6H_4I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 3-Jod-anilin und Chloracetylchlorid in Toluol (Jacobs, Heidelberger, *J. biol. Chem.* **21**, 111). — Nadeln (aus Toluol). F: 121,5—122,5° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 315.

Benzoesäure-[3-jod-anilid] $C_{13}H_{10}ONI = C_6H_4I \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Jod-anilin und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (Mc Combie, Ward, *Soc.* **103**, 2000). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156—157°. — Liefert beim Einleiten von Chlor in die Eisessig-Lösung ein unbeständiges Jodidchlorid, das sich beim Kochen löst; leitet man weiter Chlor in die heiße Lösung ein, so entsteht Benzoesäure-[4.6-dichlor-3-jod-anilid].

4-Jod-anilin, p-Jod-anilin $C_6H_6NI = C_6H_4I \cdot NH_2$ *(S. 670).* *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Jod und Natriumpersulfat auf Anilin in konz. Salzsäure (Elbs, Volk, *J. pr.* [2] **99**, 270). Aus 4-Jod-acetanilid durch Kochen mit alkoh. Natronlauge (Chattaway,

CONSTABLE, *Soc.* **105**, 125). — *Darst.* Man gibt zu einem Gemisch von 1,2 Mol Anilin und 1,76 Mol Natriumbicarbonat in 1 l Wasser bei 12—15° allmählich 1 Mol Jod unter Rühren hinzu; zur Reinigung löst man das Rohprodukt in Gasolin bei 75—80° und kühlt die Lösung schnell in einem Eis-Kochsalz-Gemisch ab (Organic Syntheses **11** [New York 1931], S. 62). Durch Reduktion von 4-Jod-1-nitro-benzol mit Zinnchlorür und Salzsäure (D: 1,19) in Aceton (MONTAGNE, *B.* **51**, 1490). — F: 62,75° (korr.) (M.), 62—63° (O. S.). Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 409. Leicht löslich in Alkohol (CH., C.), ziemlich leicht löslich in anderen organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther (BRENANS, *C. r.* **157**, 1156; *Bl.* [4] **15**, 91). Dichte und Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat bei 25°: THOLE, *Soc.* **103**, 320. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes und der neutralen und angesäuerten alkoholischen Lösung: PURVIS, *Soc.* **103**, 1641, 1646. — Zersetzt sich oberhalb 200° (CH., C.). Zersetzt sich beim Destillieren im Vakuum (M.). Das Hydrochlorid addiert bei —75° 1 Mol Chlorwasserstoff (v. KORCZYŃSKI, *B.* **43**, 1823). 4-Jod-anilin liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 4-Jod-acetanilid, N-[4-Jod-phenyl]-diacetamid und geringe Mengen einer bei 204,5° (korr.) schmelzenden Verbindung (M.).

N.N-Dimethyl-4-jod-anilin, 4-Jod-dimethylanilin $C_8H_{10}NI = C_6H_4I\cdot N(CH_3)_2$. *(S. 671).* — $C_8H_{10}NI + 2HCl$. Dampfdruck von HCl über dem Salz zwischen 0° (160 mm) und 25° (704 mm): EPHRAIM, HOCHULI, *B.* **48**, 629.

N-Benzal-4-jod-anilin, Benzaldehyd-[4-jod-anil] $C_{13}H_{10}NI = C_6H_4I\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Jod-anilin und Benzaldehyd (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* **35**, 974). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 85° (D., M., M.), 85,5° (ISMAILSKI, Ж. **47**, 1639; *C.* **1916** II, 251). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwer löslich in Chloroform (D., M., M.). Absorptionsspektrum in Eisessig: I., Ж. **50**, 179; *C.* **1923** III, 1356. — Hydrobromid. Hellgelb (I., Ж. **47**, 1639). — $C_{13}H_{10}NI + HI$. Ist je nach den Krystallisationsbedingungen gelb bis rot (I., Ж. **47**, 1639). Absorptionsspektrum in Essigsäureanhydrid: I., Ж. **50**, 179.

Glutacondialdehyd-bis-[4-jod-anil] bezw. **1-[4-Jod-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[4-jod-anil]** $C_{17}H_{14}N_2I_2 = C_6H_4I\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_4I$ bezw. $C_6H_4I\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_4I$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus 4-Jod-anilin, Pyridin und Bromcyan in Alkohol + Äther (W. KÖNIG, Habilitationsschrift [Dresden 1907], S. 89). — $C_{17}H_{14}N_2I_2 + HBr$. Blaugrün schimmernde rote Nadeln (aus Eisessig). F: 187° (K.). Gibt beim Erhitzen mit Nitrobenzol (K.) oder Behandeln mit Wasserdampf (ISMAILSKI, Ж. **50**, 195; *C.* **1923** III, 1357) [4-Jod-phenyl]-pyridiniumbromid. Färbt Baumwolle tiefrot, Seide hellrot mit gelbgrüner Fluorescenz (K.).

Pentanon-(2)-dial-(1.5)-bis-[4-jod-anil]-(1.5) bezw. **1-[4-Jod-anilino]-pentadien-(1.3)-ol-(4)-al-(5)-[4-jod-anil]** $C_{17}H_{14}ON_2I_2 = C_6H_4I\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:N\cdot C_6H_4I$ bezw. $C_6H_4I\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CH:C(OH)\cdot CH:N\cdot C_6H_4I$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 2 Mol 4-Jod-anilin, 1 Mol Furfurol und 1 Mol Salzsäure (ISMAILSKI, Ж. **50**, 200; *C.* **1923** III, 1357). — Hydrochlorid. Violettblaue Krystalle. F: ca. 147°. Schwer löslich in Alkohol. Gibt beim Behandeln mit Wasserdampf 1-[4-Jod-phenyl]-3-oxy-pyridiniumchlorid (Syst. No. 3111).

[4-Jod-phenyliminomethyl]-acetylaceton bezw. **[4-Jod-anilinomethylen]-acetylaceton** $C_{12}H_{12}O_2NI = C_6H_4I\cdot N:CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$ bezw. $C_6H_4I\cdot NH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus N.N'-Bis-[4-jod-phenyl]-formamidin und Acetylaceton (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* **35**, 974). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 180°.

N-Anisal-[4-jod-anilin], Anisaldehyd-[4-jod-anil] $C_{14}H_{12}ONI = C_6H_4I\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Jod-anilin und Anisaldehyd (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* **35**, 974). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151°.

N.N'-Bis-[4-jod-phenyl]-formamidin $C_{13}H_{10}N_2I_2 = C_6H_4I\cdot N:CH\cdot NH\cdot C_6H_4I$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Jod-anilin mit Orthoameisensäureäthylester auf dem Wasserbad (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* **35**, 973). — Nadeln. F: 175°. Mäßig löslich in siedendem Alkohol und siedendem Benzol, schwer in Chloroform und Essigsäure, fast unlöslich in Aceton. — Liefert mit Acetylaceton [4-Jod-anilinomethylen]-acetylaceton, mit Cyanessigester [4-Jod-anilinomethylen]-cyanessigester, mit Malonsäurediäthylester [4-Jod-anilinomethylen]-malonsäure-äthylester-[4-jod-anilid], mit Acetessigester 4-Jod-anilin, α-[4-Jod-anilinomethylen]-acetessigester und α-[4-Jod-anilinomethylen]-acetessigsäure-[4-jod-anilid], mit 3-Methyl-4-benzal-isoxazolon-(5) Benzaldehyd-[4-jod-anil] und 3-Methyl-4-[4-jod-anilinomethylen]-isoxazolon-(5). — $C_{13}H_{10}N_2I_2 + HCl$. F: 249°. — Pikrat. Dunkelgelbe Krystalle (aus Aceton). F: 226°.

Essigsäure-[4-jod-anilid], 4-Jod-acetanilid $C_8H_8ONI = C_6H_4I\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 671). B.* In geringer Menge aus Acetanilid durch Einw. von Jod und Natriumpersulfat in Eisessig (ELBS, VOLK, *J. pr.* [2] **99**, 271). — F: 184° (CHATTAWAY, CONSTABLE, *Soc.* **105**, 125). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 184,5° (korr.), bei schnellem Erhitzen mitunter bei ca. 170° (korr.) (MONTAGNE, *B.* **51**, 1491). — Gibt mit Brom in Chloroform 4-Brom-acetanilid (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* **35**, 975). Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig bei 80° 4-Jod-anilin, bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,50) in

Eisessig bei 50—70° 2.4-Dijod-acetanilid, 4-Nitro-acetanilid, 4-Jod-2-nitro-acetanilid und ein Jodnitroacetanilid (?) vom Schmelzpunkt 167°; bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig bei 50—70° entstehen 4-Nitro-acetanilid und 4-Jod-2-nitro-acetanilid (BRENANS, *C. r.* **157**, 1156; *Bl.* [4] **15**, 90; vgl. MICHAEL, NORTON, *B.* **11**, 109; REVERDIN, *Bl.* [3] **19**, 143).

Chloressigsäure-[4-jod-anilid] $C_8H_7ONClI = C_6H_4I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Man gibt zu einer Lösung von 4-Jod-anilin in Eisessig und gesättigter Natriumacetat-Lösung allmählich Chloracetylchlorid unter Kühlung hinzu (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1441). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 191—194°. Löslich in Aceton, heißem Toluol und heißem Alkohol, leicht löslich in heißem Eisessig.

N.N-Diacetyl-4-jod-anilin, N-[4-Jod-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_{10}O_2NI = C_6H_4I \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 4-Jod-anilin oder 4-Jod-acetanilid mit Essigsäureanhydrid (MONTAGNE, *B.* **51**, 1490, 1492). — Krystalle (aus Alkohol). F: 108,5° (korr.).

Propionsäure-[4-jod-anilid] $C_9H_{10}ONI = C_6H_4I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Jod-anilin und Propionsäureanhydrid (CHATTAWAY, CONSTABLE, *Soc.* **105**, 126). — Scheidet sich aus der alkoh. Lösung in verfilzten Nadeln ab, die bei kurzem Aufbewahren im Lösungsmittel in eine stabile körnige Krystallform übergehen.

Benzoesäure-[4-jod-anilid] $C_{13}H_{10}ONI = C_6H_4I \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 672). B.* Aus 4-Jod-anilin und Benzoylchlorid in verd. Kalilauge (CHATTAWAY, CONSTABLE, *Soc.* **105**, 126). — Prismen (aus Alkohol). F: 222°.

4-Jod-benzoesäure-[4-jod-anilid] $C_{13}H_9ONI_2 = C_6H_4I \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4I$. *B.* Durch Kochen von 4.4'-Dijod-benzophenonoxim mit Phosphorpentachlorid in Äther (MONTAGNE, *B.* **51**, 1487). Aus 4-Jod-anilin und 4-Jod-benzoylchlorid in Äther (M.). — Krystalle (aus Toluol). F: 287° (korr.).

2-Nitro-benzoesäure-[4-jod-anilid] $C_{13}H_9O_3N_2I = C_6H_4I \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Jod-anilin und 2-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von sehr wenig Äther und konz. Natriumcarbonat-Lösung (CHATTAWAY, CONSTABLE, *Soc.* **105**, 126). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 208°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

3-Nitro-benzoesäure-[4-jod-anilid] $C_{13}H_9O_3N_2I = C_6H_4I \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* analog der vorhergehenden Verbindung. — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 202° (CHATTAWAY, CONSTABLE, *Soc.* **105**, 126).

4-Nitro-benzoesäure-[4-jod-anilid] $C_{13}H_9O_3N_2I = C_6H_4I \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* analog der vorhergehenden Verbindung. — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 269° (CHATTAWAY, CONSTABLE, *Soc.* **105**, 126).

Phenylessigsäure-[4-jod-anilid] $C_{14}H_{12}ONI = C_6H_4I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Jod-anilin und Phenacetylchlorid in Äther bei Gegenwart von Pyridin (CHATTAWAY, CONSTABLE, *Soc.* **105**, 127). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200°.

Oxalsäure-äthylester-[4-jod-anilid], [4-Jod-phenyl]-oxamidsäureäthylester, 4-Jod-oxanilsäureäthylester $C_{10}H_{10}O_3NI = C_6H_4I \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol 4-Jod-anilin und 8 Mol Oxalsäurediäthylester bei 170° (CHATTAWAY, CONSTABLE, *Soc.* **105**, 129). — Tafeln (aus Alkohol). F: 153°.

Malonsäure-äthylester-[4-jod-anilid], N-[4-Jod-phenyl]-malonamidsäureäthylester $C_{11}H_{12}O_3NI = C_6H_4I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol 4-Jod-anilin und 4 Mol Malonsäurediäthylester auf 170°, neben Malonsäure-bis-[4-jod-anilid] (CHATTAWAY, CONSTABLE, *Soc.* **105**, 130). — Tafeln (aus Alkohol). F: 120°.

Malonsäure-bis-[4-jod-anilid], N.N'-Bis-[4-jod-phenyl]-malonamid, 4.4'-Dijod-malonanilid $C_{15}H_{12}O_2N_2I_2 = [C_6H_4I \cdot NH \cdot CO]_2CH_2$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Nadeln (aus Eisessig). F: 267° (Zers.) (CHATTAWAY, CONSTABLE, *Soc.* **105**, 129).

4-Jod-carbanilsäuremethylester $C_8H_8O_2NI = C_6H_4I \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Jod-anilin und Chlorameisensäuremethylester in wenig Äther bei Gegenwart von Pyridin (CHATTAWAY, CONSTABLE, *Soc.* **105**, 129). — Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 142°.

4-Jod-carbanilsäureäthylester, [4-Jod-phenyl]-urethan $C_9H_{10}O_2NI = C_6H_4I \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 673). B.* Aus 4-Jod-anilin und Chlorameisensäureäthylester in wenig Äther bei Gegenwart von Pyridin (CHATTAWAY, CONSTABLE, *Soc.* **105**, 129). — Prismen (aus Alkohol). F: 117°.

[4-Jod-phenyl]-harnstoff $C_7H_7ON_2I = C_6H_4I \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 673). B.* Durch Erhitzen von 1 Mol 4-Jod-anilin mit 7 Mol Harnstoff auf 180°, neben N.N'-Bis-[4-jod-phenyl]-harnstoff (CHATTAWAY, CONSTABLE, *Soc.* **105**, 131). — Schmilzt nicht bis 300°.

N.N'-Bis-[4-jod-phenyl]-harnstoff, 4.4'-Dijod-symm.-diphenylharnstoff $C_{13}H_{10}ON_2I_2 = (C_6H_4I \cdot NH)_2CO$ *(S. 673). B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 350° (CHATTAWAY, CONSTABLE, *Soc.* **105**, 130).

α-[4-Jod-phenyliminomethyl]-acetessigsäureäthylester bezw. **α-[4-Jod-anilinomethylen]-acetessigsäureäthylester** $C_{13}H_{14}O_3NI = C_6H_4I\cdot N:CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_4I\cdot NH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von N.N'-Bis-[4-jod-phenyl]-formamidin mit Acetessigester auf 100—125°, neben α-[4-Jod-anilinomethylen]-acetessigsäure-[4-jod-anilid] (s. u.) und 4-Jod-anilin (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* **35**, 974). — F: 96°. Leicht löslich in Gasolin.

α-[4-Jod-phenyliminomethyl]-acetessigsäure-[4-jod-anilid] bezw. **α-[4-Jod-anilinomethylen]-acetessigsäure-[4-jod-anilid]** $C_{17}H_{14}O_2N_2I_2 = C_6H_4I\cdot N:CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4I$ bezw. $C_6H_4I\cdot NH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4I$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — F: 184° (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* **35**, 974). Löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Gasolin.

[4-Jod-phenyliminomethyl]-malonsäure-äthylester-[4-jod-anilid] bezw. **[4-Jod-anilinomethylen]-malonsäure-äthylester-[4-jod-anilid]** $C_{18}H_{16}O_3N_2I_2 = C_6H_4I\cdot N:CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4I$ bezw. $C_6H_4I\cdot NH\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4I$. *B.* Durch Erhitzen von N.N'-Bis-[4-jod-phenyl]-formamidin mit Malonsäurediäthylester auf 125° (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* **35**, 974). — Krystalle. F: 176°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol.

[4-Jod-phenyliminomethyl]-cyanessigsäureäthylester bezw. **[4-Jod-anilinomethylen]-cyanessigsäureäthylester** $C_{12}H_{11}O_2N_2I = C_6H_4I\cdot N:CH\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_4I\cdot NH\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von N.N'-Bis-[4-jod-phenyl]-formamidin mit Cyanessigester auf 125° (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* **35**, 973). — Bräunliche Nadeln (aus Alkohol). F: 154°.

4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-[4-jod-anilid] $C_{12}H_9O_2NClIS = C_6H_4I\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Jod-anilin mit p-Chlor-benzolsulfochlorid in Äther bei Gegenwart von Pyridin (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1818, 1820). — Prismen. F: 173°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und siedendem Eisessig.

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-[4-jod-anilid] $C_{12}H_9O_2NBrIS = C_6H_4I\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Prismen. F: 160° (Zers.) (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1821). Leicht löslich in siedendem Alkohol und siedendem Eisessig.

4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-[4-jod-anilid] $C_{12}H_9O_2NI_2S = C_6H_4I\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4I$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Tafeln. F: 167° (Zers.) (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1821). Leicht löslich in siedendem Alkohol und siedendem Eisessig.

4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-[N-chlor-4-jod-anilid] $C_{12}H_8O_2NCl_2IS = C_6H_4I\cdot NCl\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-[4-jod-anilid] durch Schütteln der Chloroform-Lösung mit einer Lösung von unterchloriger Säure (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1819, 1820). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 70° (Zers.). Zersetzt sich schnell unter Abscheidung von Jod.

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-[N-chlor-4-jod-anilid] $C_{12}H_8O_2NClBrIS = C_6H_4I\cdot NCl\cdot SO_2\cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). Zersetzt sich beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur und bei raschem Erhitzen unterhalb 100° (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1821).

4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-[N-chlor-4-jod-anilid] $C_{12}H_8O_2NClI_2S = C_6H_4I\cdot NCl\cdot SO_2\cdot C_6H_4I$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 142° (Zers.) bei raschem Erhitzen (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1821). Zersetzt sich beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur.

4-Chlor-2-jod-anilin $C_6H_5NClI = C_6H_3ClI\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. DAINS, MAGERS, *Am. Soc.* **52**, 1573. — *B.* Durch Erhitzen von 4-Chlor-anilin mit Jod bei Gegenwart von Calciumcarbonat in Äther + Wasser (DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* **40**, 932). — Krystalle (aus Wasser). F: 46°. Löslich in Gasolin, schwer löslich in Wasser. — $C_6H_5NClI + HCl$. F: 202° (Zers.).

Essigsäure-[4-chlor-2-jod-anilid], 4-Chlor-2-jod-acetanilid $C_8H_7ONClI = C_6H_3ClI\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-2-jod-anilin und Acetanhydrid (DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* **40**, 933). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150°.

Benzoesäure-[4-chlor-2-jod-anilid] $C_{13}H_9ONClI = C_6H_3ClI\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 145° (DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* **40**, 933).

5-Chlor-3-jod-anilin $C_6H_5NClI = C_6H_3ClI\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4.5-Dichlor-3-jod-1-nitro-benzol mit Zinn und Salzsäure (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22 I**, 835). — Plättchen. F: 69,8°. Flüchtig mit Wasserdampf.

2-Chlor-4-jod-anilin $C_6H_5NClI = C_6H_3ClI \cdot NH_2$ *(S. 674)*. *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlor-anilin mit Jod in Gegenwart von Calciumcarbonat in Äther + Wasser (DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* **40**, 933). — $C_6H_5NClI + HCl$. F: 190° (Zers.).

Benzoesäure-[2-chlor-4-jod-anilid] $C_{13}H_9ONClI = C_6H_3ClI \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 165° (DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* **40**, 934). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

[2-Chlor-4-jod-phenyl]-harnstoff $C_7H_6ON_2ClI = C_6H_3ClI \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 175° (DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* **40**, 934).

3-Chlor-4-jod-anilin $C_6H_5NClI = C_6H_3ClI \cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge durch Erhitzen von 3-Chlor-anilin mit Jod bei Gegenwart von Calciumcarbonat in Äther und Wasser (DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* **40**, 934). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 65°. — $C_6H_5NClI + HCl$. Krystalle. F: 180° (Zers.).

Essigsäure-[3-chlor-4-jod-anilid], 3-Chlor-4-jod-acetanilid $C_8H_7ONClI = C_6H_3ClI \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 170° (DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* **40**, 934).

Benzoesäure-[3-chlor-4-jod-anilid] $C_{13}H_9ONClI = C_6H_3ClI \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 144° (DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* **40**, 934).

4.6-Dichlor-2-jod-anilin $C_6H_4NCl_2I = C_6H_2Cl_2I \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-anilin durch Einw. von Jodmonochlorid in Eisessig (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22 I**, 827). In geringer Menge durch Erhitzen von 2.4-Dichlor-anilin mit Jod (DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* **40**, 934). — Krystalle. F: 84° (K., C.), 85° (D., V., J.). Langsam flüchtig mit Wasserdampf (D., V., J.).

Benzoesäure-[4.6-dichlor-2-jod-anilid] $C_{13}H_8ONCl_2I = C_6H_2Cl_2I \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch längeres Einleiten von Chlor in eine Lösung von Benzoesäure-[3-jod-anilid] in heißem Eisessig (MCCOMBIE, WARD, *Soc.* **103**, 2000). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 142°.

2.4.6-Trichlor-3-jod-anilin $C_6H_3NCl_3I = C_6HCl_3I \cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von 3-Jod-anilin in Eisessig (MCCOMBIE, WARD, *Soc.* **103**, 2000). — Nadeln (aus Methanol). F: 88°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Methanol, Eisessig und Petroläther. — Wird beim Aufbewahren rosa. Liefert bei der Einw. von Chlor 2.4.4.5.6.6-Hexachlor-1-jod-cyclohexen-(1)-on-(3).

Essigsäure-[2.4.6-trichlor-3-jod-anilid], 2.4.6-Trichlor-3-jod-acetanilid $C_8H_5ONCl_3I = C_6HCl_3I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4.6-Trichlor-3-jod-anilin mit Acetylchlorid im Rohr auf dem Wasserbad (MC COMBIE, WARD, *Soc.* **103**, 2001). Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von 3-Jod-acetanilid in siedendem Eisessig (MCC., W., *Soc.* **103**, 1999). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 204°. Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Eisessig oder Petroläther, schwer in Aceton.

Benzoesäure-[2.4.6-trichlor-3-jod-anilid] $C_{13}H_7ONCl_3I = C_6HCl_3I \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-3-jod-anilin und Benzoylchlorid in Pyridin (MCCOMBIE, WARD, *Soc* **103**, 2001). — Blättchen (aus Alkohol). F: 229°. Mäßig löslich in Eisessig, schwer in Aceton unlöslich in Benzol.

4-Brom-2-jod-anilin $C_6H_5NBrI = C_6H_3BrI \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Brom-anilin mit 1 Mol Jod bei Gegenwart von Calciumcarbonat in Äther + Wasser (DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* **40**, 930). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 71°. — Liefert bei der Einw. von 1 Mol Jod 4-Brom-2.6-dijod-anilin (D., V., J., *Am. Soc.* **40**, 932; D., MAGERS, *Am. Soc.* **52**, 1572). — $C_6H_5NBrI + HCl$. F: 205—206°.

N-[2-Nitro-benzal]-4-brom-2-jod-anilin, 2-Nitro-benzaldehyd-[4-brom-2-jod-anil] $C_{13}H_8O_2N_2BrI = C_6H_3BrI \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Brom-2-jod-anilin und 2-Nitrobenzaldehyd (DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* **40**, 932). — F: 159°.

N-Cinnamal-4-brom-2-jod-anilin, Zimtaldehyd-[4-brom-2-jod-anil] $C_{15}H_{11}NBrI = C_6H_3BrI \cdot N{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Brom-2-jod-anilin und Zimtaldehyd (DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* **40**, 931). — F: 96°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

N-Anisal-4-brom-2-jod-anilin, Anisaldehyd-[4-brom-2-jod-anil] $C_{14}H_{11}ONBrI = C_6H_3BrI \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-2-jod-anilin und Anisaldehyd in der Wärme (DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* **40**, 931). — Krystalle (aus Alkohol). F: 118°.

Essigsäure-[4-brom-2-jod-anilid], 4-Brom-2-jod-acetanilid $C_8H_7ONBrI = C_6H_3BrI \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-2-jod-anilin und Acetanhydrid (DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* **40**, 931). — Krystalle (aus Alkohol). F: 148°.

Benzoesäure-[4-brom-2-jod-anilid] $C_{13}H_9ONBrI = C_6H_3BrI\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. F: 152° (DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* **40**, 931). Löslich in heißem Alkohol.

[4-Brom-2-jod-phenyl]-harnstoff $C_7H_6ON_2BrI = C_6H_3BrI\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Brom-2-jod-anilin mit Kaliumcyanat in Eisessig (DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* **40**, 931). — Krystalle (aus Alkohol). F: 167°. Schwer löslich in Wasser.

N-Allyl-N'-[4-brom-2-jod-phenyl]-thioharnstoff $C_{10}H_{10}N_2BrIS = C_6H_3BrI\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 4-Brom-2-jod-anilin und Allylsenföl (DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* **40**, 931). — Krystalle (aus Alkohol). F: 177°.

N-Phenyl-N'-[4-brom-2-jod-phenyl]-thioharnstoff, 4-Brom-2-jod-symm.-diphenylthioharnstoff $C_{13}H_{10}N_2BrIS = C_6H_3BrI\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Brom-2-jod-anilin und Phenylsenföl (DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* **40**, 931). — Krystalle (aus Alkohol). F: 167°.

4-Brom-3-jod-anilin $C_6H_5NBrI = C_6H_3BrI\cdot NH_2$ *(S. 674)*. *B.* Aus 4-Brom-anilin, Jod und Natriumpersulfat in konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (ELBS, VOLK, *J. pr.* [2] **99**, 272).

Essigsäure-[4-brom-3-jod-anilid], 4-Brom-3-jod-acetanilid $C_8H_7ONBrI = C_6H_3BrI\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 674)*. F: 141° (ELBS, VOLK, *J. pr.* [2] **99**, 272).

3-Brom-4-jod-anilin $C_6H_5NBrI = C_6H_3BrI\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. DAINS, MAGERS, *Am. Soc.* **52**, 1573. — *B.* Durch Erhitzen von 3-Brom-anilin mit Jod bei Gegenwart von Calciumcarbonat in Äther + Wasser (DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* **40**, 932). — F: 56°. Flüchtig mit Wasserdampf. — $C_6H_5NBrI + HCl$. F: 192°.

Essigsäure-[3-brom-4-jod-anilid], 3-Brom-4-jod-acetanilid $C_8H_7ONBrI = C_6H_3BrI\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Brom-4-jod-anilin und Acetanhydrid (DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* **40**, 932). — F: 199°.

4-Chlor-6-brom-2-jod-anilin $C_6H_4NClBrI = C_6H_2ClBrI\cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von Jodmonochlorid-Dämpfen in eine Lösung von 4-Chlor-2-brom-anilin in Essigsäure (HEISIG, *Am. Soc.* **50**, 143; vgl. KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** I, 827, 834). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110,5° (K., C.).

4.6-Dibrom-2-jod-anilin $C_6H_4NBr_2I = C_6H_2Br_2I\cdot NH_2$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(2) und 2 Mol Jodmonochlorid in Essigsäure in der Wärme (SUDBOROUGH, LAKHUMALANI, *Soc.* **111**, 48; vgl. KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** I, 827, 830). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 124—125° (S., L.), 123,5° (K., C.).

Essigsäure-[4.6-dibrom-2-jod-anilid], 4.6-Dibrom-2-jod-acetanilid $C_8H_6ONBr_2I = C_6H_2Br_2I\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 237° (SUDBOROUGH, LAKHUMALANI, *Soc.* **111**, 48).

2.6-Dibrom-4-jod-anilin $C_6H_4NBr_2I = C_6H_2Br_2I\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(4) und Jodmonochlorid in konz. Essigsäure in der Wärme (SUDBOROUGH, LAKHUMALANI, *Soc.* **111**, 46; vgl. KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** I, 827, 829). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 147—148° (S., L.), 147° (K., C.).

Essigsäure-[2.6-dibrom-4-jod-anilid], 2.6-Dibrom-4-jod-acetanilid $C_8H_6ONBr_2I = C_6H_2Br_2I\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-4-jod-anilin und Acetanhydrid in Eisessig bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure (SUDBOROUGH, LAKHUMALANI, *Soc.* **111**, 47). — Nadeln (aus Alkohol). F: 246—247°.

N.N-Diacetyl-2.6-dibrom-4-jod-anilin, N-[2.6-Dibrom-4-jod-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_8O_2NBr_2I = C_6H_2Br_2I\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 2.6-Dibrom-4-jod-anilin mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure auf 70—80° (SUDBOROUGH, LAKHUMALANI, *Soc.* **111**, 47). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166—167°.

2.4-Dijod-anilin $C_6H_5NI_2 = C_6H_3I_2\cdot NH_2$ *(S. 675)*. *B.* In geringer Menge aus Anilin durch Einw. von Jod bei Gegenwart von Natriumpersulfat in konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (ELBS, VOLK, *J. pr.* [2] **99**, 269). — Dichte und Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat bei 25°: THOLE, *Soc.* **103**, 320. — $C_6H_5NI_2 + HCl$. Platten. Beginnt bei 185° sich zu schwärzen; F: 207° (unkorr.; Zers.) (JACKSON, WHITMORE, *Am. Soc.* **37**, 1530).

Essigsäure-[2.4-dijod-anilid], 2.4-Dijod-acetanilid $C_8H_7ONI_2 = C_6H_3I_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Dijod-anilin mit Acetanhydrid (BRENANS, *C. r.* **157**, 1157;

Bl. [4] **15**, 92). Aus 4-Jod-acetanilid durch Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,50) und Eisessig auf 60—70°, neben anderen Produkten (B.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Löslich in heißem Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Benzol.

3.5-Dijod-anilin $C_6H_5NI_2 = C_6H_3I_2 \cdot NH_2$ *(S. 675)*. *B.* Durch Reduktion von 3.5-Dijod-1-nitro-benzol mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** I, 831). — F: 110°.

4-Chlor-2.6-dijod-anilin $C_6H_4NClI_2 = C_6H_2ClI_2 \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. DAINS, MAGERS, *Am. Soc.* **52**, 1573. — *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von 4-Chlor-anilin und Jod bei Gegenwart von Calciumcarbonat in Äther + Wasser (DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* **40**, 933). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°.

Benzoesäure-[4-chlor-2.6-dijod-anilid] $C_{13}H_8ONClI_2 = C_6H_2ClI_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-2.6-dijod-anilin durch Erhitzen mit Benzoylchlorid (DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* **40**, 933). — Krystalle (aus Alkohol). F: 205°.

4-Brom-2.6-dijod-anilin $C_6H_4NBrI_2 = C_6H_2BrI_2 \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. DAINS, MAGERS, *Am. Soc.* **52**, 1572. — *B.* Aus 4-Brom-anilin durch Erhitzen mit 2 Mol Jod bezw. aus 4-Brom-2-jod-anilin durch Erhitzen mit 1 Mol Jod bei Gegenwart von Calciumcarbonat in Äther + Wasser (DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* **40**, 932; vgl. KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** I, 827, 832). — Krystalle. F: 148° (D., V., J.; vgl. K., C.).

2.4.6-Trijod-anilin $C_6H_4NI_3 = C_6H_2I_3 \cdot NH_2$ *(S. 676)*. *B.* Zur Bildung aus Anilin und Jodmonochlorid in Salzsäure vgl. JACKSON, BIGELOW, *Am.* **46**, 557; J., WHITMORE, *Am. Soc.* **37**, 1528. Aus dem Kaliumsalz der 5-Jod-2-amino-benzoesäure durch Erwärmen mit Jod in wäßr. Lösung (WHEELER, JOHNS, *Am.* **43**, 405).

2.3.4.6-Tetrajod-anilin $C_6H_3NI_4 = C_6HI_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von Jodmonochlorid-Dämpfen in eine Lösung von 3-Jod-anilin-sulfonsäure-(4) in stark verdünnter Salzsäure bei 80—90°, neben 2.3.6-Trijod-anilin-sulfonsäure-(4) (BOYLE, *Soc.* **99**, 333). — Nadeln (aus Benzol). F: 163°.

e) Nitroso-Derivate.

4-Nitroso-anilin $C_6H_6ON_2 = ON \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ und seine Monoalkylderivate $ON \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot R$ sind desmotrop mit p-Chinon-imid-oxim und p-Chinon-alkylimid-oximen, Ergw. Bd. VII/VIII, S. 344, 345.

N.N-Dimethyl-4-nitroso-anilin, p-Nitroso-dimethylanilin $C_8H_{10}ON_2 = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 677)*. *B.* Neben geringeren Mengen N.N-Dimethyl-4-nitro-anilin beim Eintragen von Natriumnitrit in eine Lösung von Dimethylanilin in konz. Schwefelsäure bei 10—15° (BIEHRINGER, BORSUM, *B.* **49**, 1405). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von salpetriger Säure auf 4-Dimethylamino-benzaldehyd (KLAUS, BAUDISCH, *B.* **51**, 1046). — Über die Existenz verschiedener Krystallmodifikationen (VORLÄNDER, *B.* **40**, 1418) vgl. noch SCHAUM, SCHAELING, KLAUSING, *A.* **411**, 193. F: 84,5° (KREMANN, WLK, *M.* **40**, 66). Thermische Analyse der Systeme mit Acetamid (Additionsverbindung mit 1/2 Mol Acetamid, F: ca. 70°; Eutektika bei 62,5° und 29 Gew.-% Acetamid und bei ca. 70° und 13 Gew.-% Acetamid), mit Benzamid (unbeständige Additionsverbindung mit 1/2 Mol Benzamid, F: 65°; bei 65° schmelzende Eutektika mit 23 und 35 Gew.-% Benzamid), mit α-Naphthylamin, mit o-, m- und p-Phenylendiamin, Pyridin, Chinolin und Acridin: KR., W. p-Nitroso-dimethylanilin lagert bei —75° ca. 8 Mol Chlorwasserstoff an (v. KORCZYŃSKI, *B.* **43**, 1823; vgl. a. EPHRAIM, *B.* **47**, 1835). Einfluß auf die Oxydation von Jodoform durch Sauerstoff im Licht: PLOTNIKOW, *Ph. Ch.* **76**, 747.

Salzsaures p-Nitroso-dimethylanilin gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in wäßr. Lösung bei 40° N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin (HELLER, *B.* **48**, 1288). p-Nitroso-dimethylanilin liefert bei Einw. von Na_2SO_3 in wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und nachfolgendem Kochen mit Salzsäure 2-Amino-5-dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1?) (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 264927; *C.* **1913** II, 1440; *Frdl.* **11**, 165). Über einen durch Einw. von Selenwasserstoff auf p-Nitroso-dimethylanilin und nachfolgende Oxydation mit Eisenchlorid entstehenden blauen Farbstoff vgl. A. v. WASSERMANN, E. WASSERMANN, D.R.P. 261793; *C.* **1913** II, 397; *Frdl.* **11**, 1125; CORNELIUS, *J. pr.* [2] **88**, 406; KARRER, *B.* **49**, 599; **51**, 190; vgl. a. FRAENKEL, D.R.P. 280713; *C.* **1915** I, 106; *Frdl.* **12**, 805. Einw. von Kaliumferrocyanid auf p-Nitroso-dimethylanilin in wäßr. Lösung im Licht: GALLENKAMP, *Ch. Z.* **40**, 235. p-Nitroso-dimethylanilin liefert beim Umsetzen mit Methyljodid und Behandeln des entstandenen [p-Nitroso-dimethylanilin]-pseudojodmethylats *(Hptw.*

Bd. VII, S. 627) mit verd. Natronlauge Glyoxim-N.N'-bis-[4-dimethylamino-phenyläther] (Syst. No. 1769) (O. FISCHER, HEPP, *B.* **46**, 1103). Gibt mit Styrol in siedendem Toluol eine Verbindung $C_{24}H_{26}ON_4$ (braun; F: 110° [Zers.]; leicht löslich in Essigester, löslich in verd. Salzsäure mit roter Farbe) (K. H. MEYER, IRSCHICK, SCHLÖSSER, *B.* **47**, 1755). Liefert mit 2 Mol Diphenylketen in Äther + Petroläther das Lactam der β-[p-Dimethylamino-anilino]-α.α.β.β-tetraphenyl-propionsäure (Syst. No. 3195) (STAUDINGER, JELAGIN, *B.* **44**, 369); Einw. von 1 Mol Diphenylketen: ST., J., *B.* **44**, 370. Gibt mit Diphenyldiazomethan (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 226) in Benzol + Petroläther in der Kälte N-[4-Dimethylamino-phenyl]-benzophenonisoxim (Syst. No. 1769) (ST., MIESCHER, *Helv.* **2**, 576).

S. 678, Zeile 3 v. o. vor „p-Nitroso-dimethylanilin" schalte ein „salzsaurem".

$C_8H_{10}ON_2 + 2HCl$. Chlorwasserstoff-Dampfdruck zwischen —2° und 40°: EPHRAIM, *B.* **47**, 1835. — $C_8H_{10}ON_2 + H_2SO_4$. Addiert bei —75° ca. 6 Mol Chlorwasserstoff und wird dabei farblos (v. KORCZYŃSKI, *B.* **43**, 1823). — $2C_8H_{10}ON_2 + 2HBr + PtBr_4$. Tiefrote Krystalle (aus Alkohol) (GUTBIER, RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 419). — Additionelle Verbindungen mit Acetamid und Benzamid s. S. 337.

N-Methyl-N-äthyl-4-nitroso-anilin, p-Nitroso-methyläthylanilin $C_9H_{12}ON_2$ = $ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyläthylanilin-hydrochlorid und salpetriger Säure (CAIN, *C.* **1911** I, 1742). — Grüne Platten (aus verd. Alkohol). F: 66—67°. Überführung in ein Homologes von Methylenblau: C. — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln.

N-Methyl-N-[β-chlor-äthyl]-4-nitroso-anilin $C_9H_{11}ON_2Cl = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Methyl-[β-chlor-äthyl]-anilin und Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **52**, 1719). — Grüne Blättchen (aus Alkohol + Petroläther). F: 69°. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung N-Methyl-N-[β-chlor-äthyl]-4-nitro-anilin.

N-Methyl-N-[β-brom-äthyl]-4-nitroso-anilin $C_9H_{11}ON_2Br = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Methyl-[β-brom-äthyl]-anilin und Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **50**, 1642). — Grüne Krystalle (aus Alkohol + Petroläther). F: 70°.

N.N-Diäthyl-4-nitroso-anilin, p-Nitroso-diäthylanilin $C_{10}H_{14}ON_2 = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 684)*. Liefert bei Einw. von Na_2SO_3 in wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und nachfolgendem Kochen mit Salzsäure 2-Amino-5-diäthylamino-benzol-sulfonsäure-(1?) (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 264927; *C.* **1913** II, 1440; *Frdl.* **11**, 165). — $C_{10}H_{14}ON_2 + 2HCl$. Chlorwasserstoff-Dampfdruck zwischen 0° und 20°: EPHRAIM, *B.* **47**, 1836.

N.N-Dipropyl-4-nitroso-anilin, p-Nitroso-dipropylanilin $C_{12}H_{18}ON_2 = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 685)*. Zur *Darst.* vgl. JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 115. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (J., H.) oder mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung (KARRER, *B.* **48**, 1404) N.N-Dipropyl-p-phenylendiamin. — $C_{12}H_{18}ON_2 + HCl$. Grünlichgelbes mikrokrystallinisches Pulver. Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei ca. 160° bis 165° (J., H.). Leicht löslich in Wasser. Reizt die Schleimhäute stark.

N.N-Dibutyl-4-nitroso-anilin, p-Nitroso-dibutylanilin $C_{14}H_{22}ON_2 = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Dibutylanilin und Natriumnitrit in salzsaurer Lösung in der Kälte (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **113**, 103, 104). — Grünes Öl. — Die äther. Lösung wird beim Aufbewahren allmählich braungelb. Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge p-Nitroso-phenol (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 344) und Dibutylamin. Kondensation mit β-Naphthol und mit Gallussäure: R., H. — $C_{14}H_{22}ON_2 + HCl$. Grünlichgelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — $2C_{14}H_{22}ON_2 + CuCl_2$. Dunkelgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 123—125° (Zers.); verpufft bei plötzlichem Erhitzen. Sehr leicht löslich in Tetrachloräthan, löslich in Chloroform, Nitrobenzol und Alkohol mit rötlichbrauner, in Pyridin mit grüner Farbe, unlöslich in Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. — $2C_{14}H_{22}ON_2 + ZnCl_2$. Stahlblaue Krystalle. Gibt beim Trocknen ein rotes Pulver. F: 153° (Zers.). Unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_{22}ON_2 + CdCl_2$. Blaue Prismen. Gibt beim Trocknen ein rotes Pulver. Erweicht beim Erhitzen, schmilzt nicht bis 260°. Wird durch Pyridin zersetzt. — $C_{14}H_{22}ON_2 + HgCl_2$. Fast schwarz. Unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_{22}ON_2 + H_4Fe(CN)_6$. Gelbliches Pulver. Unlöslich in Wasser. — $2C_{14}H_{22}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Pulver. Färbt sich bei 180—190° dunkel, sintert bei 213—215°, zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur. Schwer löslich in Wasser.

N.N-Diphenyl-4-nitroso-anilin, 4-Nitroso-triphenylamin $C_{18}H_{14}ON_2 = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Man sättigt eine absolut-alkoholische Suspension von Triphenylamin mit Chlorwasserstoff und fügt bei —5° Amylnitrit zu (PICCARD, *Helv.* **1**, 135; P., KHARASCH, *Am. Soc.* **40**, 1077). — Braune Nadeln (aus Methanol). Ist in gepulvertem Zustand orangefarben. F: 120,5° (korr.) (P., KH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; 1 g löst sich in 30 cm³ siedendem Methanol; die Lösungen sind gelb bis orangerot (P., KH.). — Löslich in

verd. Mineralsäuren mit roter, in Eisessig mit dunkelbraunroter Farbe (P., KH.). — $C_{16}H_{14}ON_2 + HCl$. Braune Nadeln (aus Methanol). F: 178° (P., KH.).

N-Methyl-N-[β-benzoyloxy-äthyl]-4-nitroso-anilin $C_{16}H_{16}O_3N_2 = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methyl-[β-benzoyloxy-äthyl]-anilin und Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **52**, 2012). — Hellgrünes Pulver (aus Alkohol + Äther). F: 90°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

N-Methyl-N-[β-(4-nitro-benzoyloxy)-äthyl]-4-nitroso-anilin $C_{16}H_{15}O_5N_3 = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Methyl-[β-(4-nitro-benzoyloxy)-äthyl]-anilin und Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **52**, 2014). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 105—106°.

4-Nitroso-anilinoessigsäure, N-[p-Nitroso-phenyl]-glycin $C_8H_8O_3N_2 = ON \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Benzochinon-(1.4)-carboxymethylimid-oxim, Ergw. Bd. VII/VIII, S. 345.

Trimethyl-[β-(N-methyl-p-nitroso-anilino)-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}O_2N_3 = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Bromid. *B.* Aus N-Methyl-N-[β-brom-äthyl]-4-nitroso-anilin und Trimethylamin in Alkohol (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **50**, 1643). Beim Einleiten von Stickoxyden in eine alkoh. Lösung von Trimethyl-[β-methylanilino-äthyl]-ammoniumbromid (v. B., H., M.). Dunkelbraun, etwas klebrig. Die wäßr. Lösung ist grün und wird bei Zusatz von Säuren erst oliv, dann braungelb.

N.N'-Dimethyl-N.N'-bis-[4-nitroso-phenyl]-äthylendiamin $C_{16}H_{18}O_2N_4 = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NO$. *B.* Durch Nitrosierung von N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **51**, 738). — Hellgrün. F: 208°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Petroläther. — Gibt beim Kochen mit $NaHSO_3$-Lösung (D: 1,21) N.N'-Dimethyl-äthylendiamin. — $C_{16}H_{18}O_2N_4 + HCl$. Grünbraunes Pulver. F: 153°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

N-Methyl-N'-äthyl-N.N'-bis-[4-nitroso-phenyl]-äthylendiamin $C_{17}H_{20}O_2N_4 = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NO$. *B.* Durch Nitrosierung von N-Methyl-N'-äthyl-N.N'-diphenyl-äthylendiamin (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **51**, 739). — Gelbgrünes Krystallpulver (aus Chloroform + Petroläther). F: 190°. — Gibt beim Kochen mit $NaHSO_3$-Lösung N-Methyl-N'-äthyl-äthylendiamin.

Butyl-[4-nitroso-phenyl]-nitrosamin $C_{10}H_{13}O_2N_3 = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des p-Nitroso-N-butyl-anilins (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 345) und Natriumnitrit in salzsaurer Lösung in der Kälte (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **111**, 1032). — Grüne Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 39,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser. Verdünnte Lösungen werden auf Zusatz von Alkalien gelb, auf Zusatz von Säuren fast farblos.

N-Methyl-2-chlor-4-nitroso-anilin, 2-Chlor-4-nitroso-methylanilin $C_7H_7ON_2Cl = ON \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CH_3$ ist desmotrop mit 2-Chlor-benzochinon-(1.4)-methylimid-(1)-oxim-(4), Ergw. Bd. VII/VIII, S. 346.

N-Methyl-3-chlor-4-nitroso-anilin, 3-Chlor-4-nitroso-methylanilin $C_7H_7ON_2Cl = ON \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CH_3$ ist desmotrop mit 2-Chlor-benzochinon-(1.4)-methylimid-(4)-oxim-(1), Ergw. Bd. VII/VIII, S. 346.

N-Methyl-2-brom-4-nitroso-anilin, 2-Brom-4-nitroso-methylanilin $C_7H_7ON_2Br = ON \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CH_3$ ist desmotrop mit 2-Brom-benzochinon-(1.4)-methylimid-(1)-oxim-(4), Ergw. Bd. VII/VIII, S. 348.

N.N-Dimethyl-3-brom-4-nitroso-anilin, 3-Brom-4-nitroso-dimethylanilin $C_8H_9ON_2Br = ON \cdot C_6H_3Br \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-3-brom-anilin und Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **52**, 288). — Braungrüne Nadeln (aus Benzol). F: 116°. — Gibt mit Phenol und Schwefelsäure keine Farbenreaktion. — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln.

f) Nitro-Derivate.

2-Nitro-anilin, o-Nitranilin $C_6H_6O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ *(S. 687)*. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von 2-Chlor-1-nitro-benzol mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak und etwas Kupferpulver auf 100° (WEISSENBERGER, *M.* **33**, 840). Neben anderen Verbindungen bei der Reduktion von 1.2-Dinitro-benzol mit Hydroxylamin in alkal. Lösung (MEISENHEIMER, HESSE, *B.* **52**, 1166). Über die Ausbeuten beim Nitrieren von Anilin mit Salpeterschwefelsäure (BRUNS, *B.* **28**, 1954) vgl. HOLLEMAN, HARTOGS, VAN DER LINDEN, *B.* **44**, 710. Zur Bildung durch Behandeln von Anilinnitrat mit Acetanhydrid (HOFF, *A.* **311**, 101) vgl. Ho., HA., v. d. L., *B.* **44**, 724. — *Darst.* Durch 3-stdg. Kochen von 218 g technischer 2-Nitroanilin-sulfonsäure-(4) mit einem Gemisch von 775 g konz. Schwefelsäure und 950 cm³ Wasser

(Organic Syntheses Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 381). — Über die Reinigung des technischen o-Nitranilins vgl. v. NIEMENTOWSKI, *B.* **43**, 3018. — F: 71,5° (SWARTS, *R.* **33**, 290; *C.* **1914** I, 1558), 71° (KREMANN, *M.* **31**, 858). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 766,2 kcal/Mol (Sw.). Absorptionsspektrum von 2-Nitro-anilin im Dampfzustand: PURVIS, MCCLELAND, *Soc.* **103**, 1103; in alkoh. Lösung: MORGAN, JOBLING, BARNETT, *Soc.* **101**, 1213; CAIN, MACBETH, STEWART, *Soc.* **103**, 589; P., McC.; in alkoh. Salzsäure und in Natriumäthylat-Lösung: C., MA., ST. Kryoskopisches Verhalten in Nitrobenzol: BÖESEKEN, VAN DER EERDEN, *R.* **33**, 315. Thermische Analyse der binären Systeme mit 3-Nitro-anilin und 4-Nitro-anilin (vgl. S. 345, 349): K., *M.* **31**, 856; VALETON, *C.* **1910** I, 2081; des ternären Systems mit 3- und 4-Nitro-anilin: V. Dichte und Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat: THOLE, *Soc.* **103**, 320. Dichten und Brechungsindices von Lösungen in Aceton: HANTZSCH, *B.* **43**, 1656. Wärmetönung beim Auflösen in 95%iger Essigsäure: SWIETOSLAWSKI, Ж. **45**, 1760; *C.* **1914** I, 652. Elektrische Doppelbrechung von Lösungen in Benzol: LIPPMANN, *Z. El. Ch.* **17**, 15. Einfluß von 2-Nitro-anilin auf die Geschwindigkeit der Zersetzung von Diazoessigester bei Gegenwart von Pikrinsäure in Alkohol: SNETHLAGE, *Ph. Ch.* **85**, 223.

2-Nitro-anilin läßt sich durch Ammoniumpersulfat in schwefelsaurer Lösung zu 1.2-Dinitro-benzol oxydieren (WITT, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 1134). 1.2-Dinitro-benzol entsteht auch bei der Einw. von Kupfersulfat und Natriumnitrit auf 2-Nitro-anilinnitrat in wäßr. Lösung (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **23** I, 283). 2-Nitro-anilin liefert bei Einw. von kalter, mit Essigsäure neutralisierter wäßriger Natriumhypochlorit-Lösung in Methanol 2.2′-Dinitro-azobenzol (GREEN, ROWE, *Soc.* **101**, 2449); nach dem Verfahren von MEIGEN, NORMANN (*B.* **33**, 2714, 2715) ließ es sich nicht in 2.2′-Dinitro-azobenzol überführen (G., R.). Die Einw. von alkal. Natriumhypochlorit-Lösung auf 2-Nitro-anilin führt zu Benzfuroxan (Syst. No. 4624) (G., R., *Soc.* **101**, 2455). Beim Leiten von dampfförmigem 2-Nitro-anilin mit Wasserstoff über Kupfer bei 210—320° entsteht o-Phenylendiamin (BROWN, CARRICK, *Am. Soc.* **41**, 439). {Gibt beim Bromieren ... 4.6-Dibrom-2-nitro-anilin}; bei Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig in der Kälte erhält man 4-Brom-2-nitro-anilin (FUCHS, *M.* **36**, 139). 2-Nitro-anilin gibt beim Erwärmen mit 2 Atomen Jod, Natriumpersulfat und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 4.6-Dijod-2-nitro-anilin (ELBS, VOLK, *J. pr.* [2] **99**, 273). Geschwindigkeit der Diazotierung von 2-Nitro-anilin in salzsaurer Lösung: TASSILLY, *C. r.* **158**, 337, 491; *Bl.* [4] **27**, 23; Wärmetönung dieser Reaktion: SWIETOSLAWSKI, Ж. **45**, 1760; *C.* **1914** I, 652. 2-Nitro-anilin liefert beim Kochen mit 2-Chlor-benzaldehyd in Gegenwart von Soda und Kupferpulver in Nitrobenzol und Behandeln des Reaktionsproduktes mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 4-Nitro-acridin (F. MAYER, STEIN, *B.* **50**, 1312). Zur Bildung additioneller Verbindungen aus 2-Nitro-anilin und Chinon (HEBEBRAND, *B.* **15**, 1976) vgl. G. MEYER, SUIDA, *A.* **416**, 182, 185. 2-Nitro-anilin gibt mit Chinon in salzsaurer Lösung ein Additionsprodukt, das bei längerem Aufbewahren des Reaktionsgemisches in 2-[2-Nitro-anilino]-p-chinon übergeht; 2-[2-Nitro-anilino]-p-chinon entsteht auch beim Kochen von 2-Nitro-anilin mit 2 Mol Chinon in Wasser (M., S., *A.* **416**, 182, 184). Bei der Einw. von 3 Mol Chinon auf 2 Mol 2-Nitro-anilin in siedendem Alkohol oder in heißem Eisessig erhält man 2.5-Bis-[2-nitro-anilino]-p-chinon (M., S., *A.* **416**, 186; vgl. LEICESTER, *B.* **23**, 2794). 2-Nitro-anilin gibt mit Ameisensäure in wäßr. Pyridin bei 100° nur geringe Mengen 2-Nitro-formanilid (DAVIS, *Ph. Ch.* **78**, 362). Gibt mit Anilinhydrochlorid oder Formanilid in Gegenwart von Zinkchlorid bei 180—190° 2-Amino-phenazin (WOHL, LANGE, *B.* **43**, 2187). — Anwendung von 2-Nitro-anilin zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* 7. Aufl. No. 52; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 256999; *C.* **1913** I, 1077; *Frdl.* **11**, 464; zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: *Schultz, Tab.* 7. Aufl. No. 1075; AGFA, D.R.P. 293557; *C.* **1916** II, 441; *Frdl.* **13**, 571; zur Darstellung eines gelben Wollfarbstoffs durch Kondensation mit Benzaldehyd und nachfolgende Sulfurierung: BASF, D.R.P. 289111; *C.* **1916** I, 198; *Frdl.* **12**, 308.

$C_6H_6O_2N_2 + HI$. Blättchen. Zersetzt sich bei 141° (WEISSENBERGER, *M.* **33**, 841). Wird durch Alkohol gespalten. — $C_6H_6O_2N_2 + H_2SO_4$. Nadeln. F: 144° (W.). Wird durch Alkohol gespalten. — $NaC_6H_5O_2N_2$. *B.* Aus 2-Nitro-anilin und Natriumäthylat in siedendem Alkohol-Benzol-Toluol-Gemisch (GREEN, ROWE, *Soc.* **103**, 511). Rotbraunes Pulver. Wird durch Wasser sofort zersetzt. — $2C_6H_6O_2N_2 + PdCl_2$. Gelber mikrokrystallinischer Niederschlag (GUTBIER, FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 161). — $2C_6H_6O_2N_2 + 2HCl + PdCl_2$. Braune Schuppen (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 141). Unbeständig. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_6H_6O_2N_2 + C_6H_3O_6N_3$. Bräunlichgelbe Nadeln. F: 91° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 783). — Pikrat $C_6H_6O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 73° (W., *M.* **33**, 840). Sehr leicht löslich in Alkohol.

N.N-Dimethyl-2-nitro-anilin, 2-Nitro-dimethylanilin $C_8H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (*S. 690*). *B.* Aus 2-Chlor-1-nitro-benzol und Dimethylamin in Gegenwart von Kupferpulver in verd. Alkohol bei 100° (WEISSENBERGER, *M.* **33**, 826). — $C_8H_{10}O_2N_2 + HBr$

Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 172°. — $C_8H_{10}O_2N_2 + HI$. Krystallinisch. Zersetzt sich bei 126°. Sehr unbeständig. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $C_8H_{10}O_2N_2 + H_2SO_4$. Tafeln (aus Alkohol). F: 126—127° [1]). — $C_8H_{10}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe mikroskopische Prismen. Zersetzt sich bei 152°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $2C_8H_{10}O_2N_2 + H_4Fe(CN)_6 + 2H_2O$. Braune Prismen. — $2C_8H_{10}O_2N_2 + H_3Fe(CN)_6 + 2H_2O$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Zerfällt an der Luft rasch.

N.N-Diäthyl-2-nitro-anilin, 2-Nitro-diäthylanilin $C_{10}H_{14}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2-Chlor-1-nitro-benzol und Diäthylamin in Alkohol bei Gegenwart von Kupferpulver bei 100° (WEISSENBERGER, *M.* 33, 830) oder in Methanol bei 110° (HOLLEMAN, DE MOOY, *R.* 35, 32); Kinetik der letzteren Reaktion bei 85° und 110°: H., DE M., *R.* 35, 37. — Orangegelbes, scharf riechendes Öl; erstarrt nicht bei —73°; im Vakuum destillierbar; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Wasser (W.). Rotes Öl; erstarrt bei —37° (H., DE M.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure N.N-Diäthyl-o-phenylendiamin (W., *M.* 33, 834). — Salze: W., *M.* 33, 831. $C_{10}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Säulen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 156°. Zieht an der Luft unter Gelbfärbung Feuchtigkeit an. — $C_{10}H_{14}O_2N_2 + HBr$. Hygroskopische Blätter (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 160°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{10}H_{14}O_2N_2 + HI$. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 112°. — $C_{10}H_{14}O_2N_2 + H_2SO_4$. Tafeln (aus Alkohol). F: 143°. — $C_{10}H_{14}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei raschem Erhitzen. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $2C_{10}H_{14}O_2N_2 + H_4Fe(CN)_6 + 2H_2O$. Braune Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $2C_{10}H_{14}O_2N_2 + H_3Fe(CN)_6 + 2H_2O$. Gelbe Pyramiden. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $2C_{10}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{14}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Goldglänzende Blättchen. F: 119—120°. Verpufft bei raschem Erhitzen. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in Äther und heißem Alkohol.

N.N-Dipropyl-2-nitro-anilin $C_{12}H_{18}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2-Chlor-1-nitro-benzol und Dipropylamin in Gegenwart von Kupferpulver in Alkohol bei 100° (WEISSENBERGER, *M.* 33, 836). — Orangegelbes, unangenehm scharf riechendes Öl. Erstarrt nicht bei Abkühlung mit festem Kohlendioxyd. Zersetzt sich beim Erhitzen. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. — $C_{12}H_{18}O_2N_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). — $C_{12}H_{18}O_2N_2 + HBr$. Blättchen. Schwer löslich in Alkohol. — $C_{12}H_{18}O_2N_2 + HI$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Zersetzt sich leicht. — $C_{12}H_{18}O_2N_2 + H_2SO_4$. Krystalle. — $C_{12}H_{18}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Wird durch heißen Alkohol zersetzt. — $2C_{12}H_{18}O_2N_2 + H_4Fe(CN)_6 + 2H_2O$. Braune Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich leicht. — $2C_{12}H_{18}O_2N_2 + H_3Fe(CN)_6 + 2H_2O$. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in heißem Alkohol. An der Luft sehr veränderlich. — $2C_{12}H_{18}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser, leichter in heißem Alkohol. — Pikrat $C_{12}H_{18}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Goldglänzende Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 93—94°. Verpufft bei raschem Erhitzen.

N-Phenyl-2-nitro-anilin, 2-Nitro-diphenylamin $C_{12}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 690)*. *B.* Durch 12—15-stdg. Erhitzen von 1 Mol 2-Chlor-1-nitro-benzol mit 2,5 Mol Anilin und 1 Mol Natriumacetat auf 215° (KEHRMANN, HAVAS, *B.* 46, 341). — Beim Erhitzen mit 2-Amino-diphenylamin und Natriumacetat auf ca. 250° entsteht Phenazin.

2.2'-Dinitro-diphenylamin $C_{12}H_9O_4N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4)_2NH$ *(S. 690)*. *B.* Aus 2-Nitro-anilin und 2-Brom-1-nitro-benzol beim Erhitzen mit Natriumcarbonat und etwas Kupferchlorür auf 180° (ECKERT, STEINER, *M.* 35, 1154). — Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 169°. — Liefert bei Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Eisessig und nachfolgender Oxydation, z. B. mit Wasserstoffperoxyd, Phenazin.

N.N-Diphenyl-2-nitro-anilin, 2-Nitro-triphenylamin $C_{18}H_{14}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus 2-Nitro-diphenylamin und Jodbenzol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat, Kaliumjodid und Kupferpulver in siedendem Nitrobenzol (PICCARD, LARSEN, *Am. Soc.* 39, 2009). — Gelborangefarbene bis orangebraune Krystalle (aus Alkohol). F: 98°.

N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[2-nitro-anilin] $C_{14}H_{11}O_4N_4Cl_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CH \cdot CCl_3$ *(S. 691)*. Bei kurzem Aufkochen einer Suspension in Aceton mit alkoh. Kalilauge entsteht N.N'-[β.β-Dichlor-β-oxy-äthyliden]-bis-[2-nitro-anilin] (S. 344); reagiert analog mit Natriummethylat-Lösung und Natriumäthylat-Lösung (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* 41, 1863).

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] geben AITKEN, READE (*Soc.* 1926, 1897) für ein auf gleichem Wege dargestelltes Sulfat den Schmelzpunkt 168° an.

Ameisensäure-[2-nitro-anilid], 2-Nitro-formanilid $C_7H_6O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CHO$ *(S. 691)*. *B.* Zur Bildung aus 2-Nitro-anilin und Ameisensäure vgl. v. NIEMENTOWSKI, *B.* 43, 3018. — Gibt bei der Reduktion mit Ammoniumhydrosulfid in alkoh. Lösung Oxbenzimidazol (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4491) und Benzimidazol (v. N.). Wird durch wäßr. Pyridin bei 100° fast vollständig gespalten (DAVIS, *Ph. Ch.* 78, 362).

Essigsäure-[2-nitro-anilid], 2-Nitro-acetanilid $C_8H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 691)*. *B.* Aus 2-Nitro-anilin bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid (BÖESEKEN, *R.* 31, 351). — Gelbliche Prismen (aus Petroläther). F: 93° (B.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 974,4 kcal/Mol (SWARTS, *R.* 33, 292; *C.* 1914 I, 1558). — 2-Nitro-acetanilid gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Essigsäure in alkoh. Lösung 2.2'-Bis-acetamino-azobenzol und 2.2'-Bis-acetamino-azoxybenzol bezw. 2.2'-Diamino-azoxybenzol (v. NIEMENTOWSKI, *B.* 43, 3025). Liefert bei der Reduktion mit Ammoniumhydrosulfid in Alkohol in verd. Lösung 2-Methyl-oxbenzimidazol (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4491) und 2-Methyl-benzimidazol, in konz. Lösung 2-Methyl-benzimidazol, N-Acetyl-o-phenylendiamin und gelegentlich geringe Mengen 2.2'-Bis-acetamino-azobenzol (v. N., *B.* 43, 3024). Wird bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure in der Hauptsache zu 2-Nitro-anilin verseift; daneben erhält man in geringen Mengen 2-Methyl-oxbenzimidazol, 2-Methyl-benzimidazol und eine rote, bei 226° schmelzende Verbindung (v. N., *B.* 43, 3014).

Chloressigsäure-[2-nitro-anilid] $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Neben Chloressigsäure-[4-nitro-anilid] bei der Nitrierung von Chloressigsäureanilid mit 94%iger Salpetersäure bei ca. 7° oder mit Salpeterschwefelsäure bei —3° (VOTOČEK, BURDA, *B.* 48, 1004, 1008). Aus 2-Nitro-anilin und Chloracetylchlorid in Äther (V., BU.) oder Benzol (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* 253, 246). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol); F: 90—93° (V., BU.). Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol); F: 88°; leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser (BE., F.). — Gibt mit alkoh. Kalilauge eine rote Färbung (V., BU.).

Dichloressigsäure-[2-nitro-anilid] $C_8H_6O_3N_2Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Neben Dichloressigsäure-[4-nitro-anilid] beim Nitrieren von Dichloressigsäureanilid mit 94%iger Salpetersäure bei —2° (VOTOČEK, BURDA, *B.* 48, 1006). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 78—80°. — Gibt bei der Verseifung mit Salzsäure 2-Nitro-anilin. — Löst sich in alkoh. Kalilauge mit orangeroter Farbe.

Trichloressigsäure-[2-nitro-anilid] $C_8H_5O_3N_2Cl_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_3$ *(S. 691)*. *B.* Neben Trichloressigsäure-[4-nitro-anilid] bei der Nitrierung von Trichloressigsäureanilid mit 94%iger Salpetersäure unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (VOTOČEK, BURDA, *B.* 48, 1007). — F: 70—72°. — Löslich in alkoh. Kalilauge mit orangeroter Farbe.

N.N-Diacetyl-2-nitro-anilin, N-[2-Nitro-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$ *(S. 692)*. *B.* Zur Bildung aus 2-Nitro-anilin und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder Aluminiumchlorid vgl. BÖESEKEN, *R.* 31, 351. Entsteht auch bei längerem Kochen von 2-Nitro-anilin mit Acetanhydrid ohne Zusätze (Bö.).

Benzoesäure-[2-nitro-anilid] $C_{13}H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 692)*. *B.* Aus 2-Nitro-anilin und Benzoylchlorid in Diäthylanilin auf dem Wasserbad (WITT, *B.* 45, 2381). — Wird durch Ammoniumsulfid (MIXTER, *Am.* 6, 27) oder durch Eisen und Essigsäure (W.) zu N-Benzoyl-o-phenylendiamin reduziert.

Benzoesäure-[2-nitro-phenylimid]-chlorid, N-[2-Nitro-phenyl]-benzimidchlorid $C_{13}H_9O_2N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$ *(S. 693)*. Liefert in äther. Lösung beim Schütteln mit Kaliumcyanid-Lösung α-[2-Nitro-phenylimino]-phenylessigsäurenitril (MUMM, VOLQUARTZ, HESSE, *B.* 47, 755). Gibt in Äther oder Ligroin beim Schütteln mit einer wäßr. Lösung von Natriumbenzoat N.N-Dibenzoyl-2-nitro-anilin (M., H., V., *B.* 48, 387). Beim Schütteln einer Lösung in Äther oder Ligroin mit einer wäßr. Lösung von anthranilsaurem Natrium erhält man „Benzoylanthranil" $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot O}{N=C\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 4283) (M., H., V., *B.* 48, 390).

N.N-Dibenzoyl-2-nitro-anilin, N-[2-Nitro-phenyl]-dibenzamid $C_{20}H_{14}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von Benzoesäure-[2-nitro-phenylimid]-chlorid in Äther oder Ligroin mit einer wäßr. Lösung von Natriumbenzoat (MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* 48, 387). — Tafeln (aus Alkohol). F: 182°.

Oxalsäure-bis-[2-nitro-anilid], N.N'-Bis-[2-nitro-phenyl]-oxamid, 2.2'-Dinitro-oxanilid $C_{14}H_{10}O_6N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 693)*. *B.* Aus 2-Nitro-anilin und Oxalylchlorid in der Kälte (BORNWATER, *R.* 31, 117). — Gelbe Platten (aus Anilin). F: 331° (unter geringer Zersetzung).

Phthalsäure-mono-[2-nitro-anilid], N-[2-Nitro-phenyl]-phthalamidsäure $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 693).* Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 146—148° (R. MEYER, LÜDERS, *A.* **415**, 48).

2-Nitro-phenylharnstoff $C_7H_7O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 694). B.* Zur Bildung aus 2-Nitro-phenylisocyanat vgl. REUDLER, *R.* **33**, 46; zur Bildung aus 2-Nitro-phenylcyanamid vgl. ARNDT, *B.* **46**, 3529. — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 183—184° (A.), 181° (R.). — Liefert bei der Nitrierung mit 99,7%iger Salpetersäure unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch N'-Nitro-N-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff und geringere Mengen N'-Nitro-N-[2.6-dinitro-phenyl]-harnstoff (nachgewiesen durch Bildung von 2.6-Dinitro-anilin beim Kochen mit Wasser) (R.). Gibt beim Erwärmen mit verd. Kalilauge das 1-Oxyd des 3-Oxy-5.6-benzo-1.2.4-triazins (Syst. No. 3876) (A.).

N.N'-Bis-[2-nitro-phenyl]-harnstoff, 2.2'-Dinitro-symm.-diphenylharnstoff $C_{13}H_{10}O_5N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CO$ *(S. 695). B.* Aus 2-Nitro-anilin und 2-Nitro-phenyl-isocyanat in Toluol bei gewöhnlicher Temperatur (REUDLER, *R.* **33**, 62). — Gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von 99,7%iger Salpetersäure und von Salpeterschwefelsäure 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-symm.-diphenylharnstoff.

N-Cyan-2-nitro-anilin, 2-Nitro-phenylcyanamid $C_7H_5O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CN$ *(S. 695). B.* Durch Umsetzen von 2-Nitro-anilin-hydrochlorid mit Bleirhodanid und Kochen des Reaktionsproduktes mit 2 n-NaOH (ARNDT, *B.* **46**, 3528). Aus 2-Nitro-phenylthioharnstoff durch Kochen mit alkoh. Alkalien oder durch Einw. von Alkalien und Mercurisalzen bei gewöhnlicher Temperatur (A., ROSENAU, *B.* **50**, 1256). — F: 152° (A.). Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol und Äther; leicht löslich in kalter konzentrierter Salzsäure, sehr leicht in Alkalien, Alkalicarbonat-Lösungen und Ammoniak mit roter Farbe (A.). — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure 2-Nitro-phenylharnstoff (A.).

2-Nitro-phenylguanidin $C_7H_8O_2N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Durch Zusammenschmelzen von 2-Nitro-anilin mit Cyanamid und Behandeln des Reaktionsproduktes mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure (ARNDT, *B.* **46**, 3525; vgl. dazu A., ROSENAU, *B.* **50**, 1260). — Orangegelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 53° (A.). Die wasserfreie Verbindung ist ein zähes Öl (A.). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in warmem Wasser, fast unlöslich in Äther (A.). — Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge das 1-Oxyd des 3-Amino-5.6-benzo-1.2.4-triazins (Syst. No. 3876) (A.). — $C_7H_8O_2N_4 + HNO_3$. Hellgelbe Prismen (aus Wasser). F: 160° (A.).

N-Phenyl-N'-[2-nitro-phenyl]-guanidin $C_{13}H_{12}O_2N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Man kocht eine Lösung von N-Phenyl-N'-[2-nitro-phenyl]-thioharnstoff in alkoh. Ammoniak mit gelbem Quecksilberoxyd (ARNDT, ROSENAU, *B.* **50**, 1258). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Schwer löslich in Alkohol und Äther. Leicht löslich in verd. Säuren. — Gibt beim Kochen mit verd. Natronlauge das 1-Oxyd des 3-Anilino-5.6-benzo-1.2.4-triazins (Syst. No. 3876).

2-Nitro-phenylthioharnstoff $C_7H_7O_2N_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Nitro-phenylsenföl und Ammoniak in siedendem Alkohol (ARNDT, ROSENAU, *B.* **50**, 1255). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 136°. Löslich in Äther. Leicht löslich in Alkalien mit hellroter Farbe. — Liefert bei kurzem Kochen mit verd. Natronlauge das 1-Oxyd des 3-Mercapto-5.6-benzo-1.2.4-triazins (Syst. No. 3876). Beim Kochen mit alkoh. Alkalien oder beim Behandeln alkal. Lösungen mit Mercurisalzen erhält man 2-Nitro-phenylcyanamid.

N-Phenyl-N'-[2-nitro-phenyl]-thioharnstoff, 2-Nitro-symm.-diphenyl-thioharnstoff, 2-Nitro-thiocarbanilid $C_{13}H_{11}O_2N_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-phenylsenföl und Anilin in Gegenwart von etwas Anilinhydrochlorid bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad (ARNDT, ROSENAU, *B.* **50**, 1258). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 142°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Leicht löslich in Alkalien, schwerer in Ammoniak. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Ammoniak und gelbem Quecksilberoxyd N-Phenyl-N'-[2-nitro-phenyl]-guanidin.

2-Nitro-phenylsenföl $C_7H_4O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:CS$. *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-anilin mit Thiophosgen auf dem Wasserbad (ARNDT, ROSENAU, *B.* **50**, 1255). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 73—74°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Geht bei längerem Aufbewahren teilweise in eine gelblichbraune, bei 189—190° schmelzende, in Äther unlösliche Verbindung über.

Rhodanessigsäure-[2-nitro-anilid] $C_9H_7O_3N_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus Chloressigsäure-[2-nitro-anilid] und Kaliumrhodanid in siedendem Alkohol (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 247). — Krystallpulver. F: 154°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Benzol und Eisessig. — Geht beim Kochen mit Wasser oder beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig in 2-Imino-3-[2-nitro-phenyl]-thiazolidon-(4) (Syst. No. 4298) über.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-[2-nitro-anilid] $C_{17}H_{12}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und 2-Nitro-anilin in Gegenwart von Phosphorpentoxyd in siedendem Toluol (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 264527; *C.* **1913 II**, 1262; *Frdl.* **12**, 910). — Gelbe Krystalle (aus Xylol). F: 192—193°. Löslich in Natronlauge mit bräunlichgelber Farbe.

N.N'-[β.β-Dichlor-β-oxy-äthyliden]-bis-[2-nitro-anilin] $C_{14}H_{12}O_5N_4Cl_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CH\cdot CCl_2\cdot OH$. *B.* Aus N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[2-nitro-anilin] (S. 341) durch kurzes Aufkochen einer Suspension in Aceton mit alkoh. Kalilauge (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **41**, 1863). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 143°. Löslich in ca. 30 Tln. heißem und in 120 Tln. kaltem Alkohol, leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Gibt mit alkoh. Kalilauge eine rote Färbung.

N.N'-[β.β-Dichlor-β-methoxy-äthyliden]-bis-[2-nitro-anilin] $C_{15}H_{14}O_5N_4Cl_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CH\cdot CCl_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[2-nitro-anilin] (S. 341) bei kurzem Aufkochen einer Suspension in Aceton mit Natriummethylat-Lösung (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **41**, 1864). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 147°. Löslich in ca. 25 Tln. siedendem und in 100 Tln. kaltem Alkohol.

N.N'-[β.β-Dichlor-β-äthoxy-äthyliden]-bis-[2-nitro-anilin] $C_{16}H_{16}O_5N_4Cl_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CH\cdot CCl_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 135° (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **41**, 1864). Löslich in ca. 50 Tln. siedendem und in 100 Tln. kaltem Alkohol.

α-[2-Nitro-phenylimino]-phenylessigsäurenitril $C_{14}H_9O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N\!:\!C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Beim Schütteln einer äther. Lösung von Benzoesäure-[2-nitro-phenylimid]-chlorid mit Kaliumcyanid-Lösung (MUMM, VOLQUARTZ, HESSE, *B.* **47**, 755). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 120°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther.

4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-[2-nitro-anilid] $C_{12}H_9O_4N_2ClS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 2-Nitro-anilin und 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid bei Gegenwart von Pyridin in Äther (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1821). — Gelbliche Prismen. F: 114° (Zers.).

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-[2-nitro-anilid] $C_{12}H_9O_4N_2BrS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 2-Nitro-anilin und 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid bei Gegenwart von Pyridin in Äther (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1822). — Gelbe Nadeln. F: 130°.

4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-[2-nitro-anilid] $C_{12}H_9O_4N_2IS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4I$. *B.* Aus 2-Nitro-anilin und 4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid bei Gegenwart von Pyridin in Äther (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1822). — Schwach gelbliche Tafeln. F: 137°.

Benzolsulfonsäure-[N-methyl-2-nitro-anilid] $C_{13}H_{12}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ *(S. 697)*. Liefert beim Nitrieren Benzolsulfonsäure-[N-methyl-2.4.6-trinitro-anilid] (OPOLSKI, *C.* **1910** II, 879).

Benzolsulfonsäure-[N-äthyl-2-nitro-anilid] $C_{14}H_{14}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz oder auf das Natriumsalz des Benzolsulfonsäure-[2-nitro-anilids] *(Hptw., S. 696)* (OPOLSKI, *C.* **1910** II, 879). — F: 103—104°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Unlöslich in Alkalien.

4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-[N-chlor-2-nitro-anilid] $C_{12}H_8O_4N_2Cl_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NCl\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Einw. von unterchloriger Säure auf 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-[2-nitro-anilid] (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1821). — Gelbliche Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 148° (Zers.).

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-[N-chlor-2-nitro-anilid] $C_{12}H_8O_4N_2ClBrS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NCl\cdot SO_2\cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Einw. von unterchloriger Säure auf 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-[2-nitro-anilid] (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1822). — Schwach gelbliche Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 160° (Zers.).

4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-[N-chlor-2-nitro-anilid] $C_{12}H_8O_4N_2ClIS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NCl\cdot SO_2\cdot C_6H_4I$. *B.* Durch Einw. von unterchloriger Säure auf 4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-[2-nitro-anilid] (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1822). — Schwach gelbliche Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 167°.

N-Nitroso-N-äthyl-2-nitro-anilin, Äthyl-[2-nitro-phenyl]-nitrosamin $C_8H_9O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot C_2H_5$ *(S. 697)*.

S. 697, Z. 31 v. u. statt „N-Methyl-" lies „N-Äthyl-".

3-Nitro-anilin, m-Nitranilin $C_6H_6O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ *(S. 698)*. *B.* Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in ein auf 80—90° erwärmtes Gemisch von 1.3-Dinitro-benzol, Eisenspänen und Wasser (POMERANZ, D.R.P. 289454; *C.* **1916** I, 275; *Frdl.* **12**, 117). Bei der Reduktion von 2-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit Ammoniumsulfid in siedendem verdünntem Alkohol (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 160). Über die Ausbeuten beim Nitrieren von Anilin mit Salpeterschwefelsäure vgl. HOLLEMAN, HARTOGS, VAN DER LINDEN, *B.* **44**, 710. — Technische Darstellung durch Reduktion von 1.3-Dinitro-benzol mit siedender wäßriger Natriumdisulfid-Lösung: COBENZL, *Ch. Z.* **37**, 299. — F: 114° (KREMANN, *M.* **31**, 858; SWARTS, *R.* **33**, 290). D_4^{120}: 1,2095; D_4^{140}: 1,1921; D_4^{160}: 1,1747; Oberflächenspannung zwischen 124,2° (42,7 dyn/cm) und 201,3° (35,6 dyn/cm): JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 144. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 766,6 kcal/Mol (SWARTS, *R.* **33**, 291; *C.* **1914** I, 1558). Absorptionsspektrum in Lösung: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* **97**, 582. Thermische Analyse des binären Systems mit 1.3.5-Trinitro-benzol s. u.; mit Naphthalin (Eutektikum bei 68° und 75 Mol-% Naphthalin): PUSCHIN, GREBENSCHTSCHIKOW, Ж. **45**, 745; *C.* **1913** II, 1139; mit 2-Nitro-anilin (Eutektikum bei 47° und 34% 3-Nitro-anilin): KREMANN, *M.* **31**, 856; vgl. VALETON, *C.* **1910** I, 2081; mit 4-Nitro-anilin (s. S. 350): K.; V.; des ternären Systems mit 2- und 4-Nitro-anilin: V. Kryoskopisches Verhalten in Nitrobenzol: BÖESEKEN, VAN DER EERDEN, *R.* **33**, 315. Ebullioskopisches Verhalten in Wasser und Benzol: PEDDLE, TURNER, *Soc.* **99**, 690, 692. Dichte und Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat: THOLE, *Soc.* **103**, 320. Elektrische Doppelbrechung einer Lösung in Benzol: LIPPMANN, *Z. El. Ch.* **17**, 15. Wärmetönung der Neutralisation mit Salzsäure und der Auflösung in 95%iger Essigsäure: SWIETOSLAWSKI, Ж. **45**, 1742; *C.* **1914** I, 652.

Gibt bei der Oxydation mit Peressigsäure 3-Nitroso-1-nitro-benzol und 3.3'-Dinitro-azoxybenzol (D'ANS, KNEIP, *B.* **48**, 1145). Beim Leiten von dampfförmigem 3-Nitro-anilin mit Wasserstoff über Kupfer bei 255—310° erhält man m-Phenylendiamin (BROWN, CARRICK, *Am. Soc.* **41**, 439). Bei der katalytischen Hydrierung von 3-Nitro-anilin in Essigsäure + Salzsäure bei 55° erhält man je nach der Menge Platin 1.3-Diamino-cyclohexan oder m-Phenylendiamin (SKITA, BERENDT, *B.* **52**, 1533). 3-Nitro-anilin gibt in Eisessig-Lösung mit 1 Mol Brom nach WHEELER (*Am.* **17**, 700) 6-Brom-3-nitro-anilin und 2.4.6-Tribrom-3-nitro-anilin, nach FUCHS (*M.* **36**, 139) 4-Brom-3-nitro-anilin; bei Einw. von überschüssigem Brom in Eisessig erhält man 2.4.6-Tribrom-3-nitro-anilin (NOELTING, COLLIN, *B.* **17**, 266; F., *M.* **36**, 133). Geschwindigkeit der Diazotierung in salzsaurer Lösung: TASSILLY, *C. r.* **158**, 337, 491; *Bl.* [4] **27**, 23; Wärmetönung dieser Reaktion: SWIETOSLAWSKI, Ж. **45**, 1742; *C.* **1914** I, 652. 3-Nitro-anilin liefert bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure 2.3.4.6-Tetranitro-anilin (FLÜRSCHEIM, *C.* **1913** II, 628; D.R.P. 243079; *C.* **1912** I, 620; *Frdl.* **10**, 131; vgl. VAN DUIN, *R.* **37**, 114). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure 4-Nitro-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (POST, HARDTUNG, *A.* **205**, 102; BOYLE, *Soc.* **95**, 1708; BAYER & Co., D.R.P. 294547; *C.* **1916** II, 780; *Frdl.* **13**, 242). 3-Nitro-anilin gibt mit Chinon in kaltem Alkohol die Verbindung $C_6H_6O_2N_2 + C_6H_4O_2$ (s. u.); reagiert mit Chinon in salzsaurer Lösung, in siedendem Wasser, in siedendem Alkohol und in heißem Eisessig analog 2-Nitro-anilin (S. 340) (G. MEYER, SUIDA, *A.* **416**, 182, 185). Gleichgewicht der Reaktion $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + HCO_2H \rightleftharpoons O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHO + H_2O$ in wäßr. Pyridin bei 100°: DAVIS, *Ph. Ch.* **78**, 362. — Anwendung von 3-Nitro-anilin zur Herstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* 7. Aufl. No. 53, 54, 55, 623; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 256999; *C.* **1913** I, 1077; *Frdl.* **11**, 464; zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen: *Schultz, Tab.* 7. Aufl. No. 1075; AGFA, D.R.P. 293557; *C.* **1916** II, 441; *Frdl.* **13**, 571.

$C_6H_6O_2N_2 + HBr + AuBr_3$. Schwarze Prismen (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 382). — $2C_6H_6O_2N_2 + 2HBr + TeBr_4$. Rote Prismen (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 186). — $2C_6H_6O_2N_2 + PdCl_2$. Hellgelbe Krystalle (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 161). — $2C_6H_6O_2N_2 + 2HCl + PdCl_2$. Hellbraune Blättchen (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 142). — $2C_6H_6O_2N_2 + 2HBr + PtBr_4$. Rote Prismen (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 419). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_6H_6O_2N_2 + C_6H_3O_6N_3$. Gelbe Nadeln. F: 98° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 783). Bildet Eutektika mit 3-Nitro-anilin (bei 91° und 68 Mol-% 3-Nitro-anilin) und mit 1.3.5-Trinitro-benzol (bei 91,5° und 34 Mol-% 3-Nitro-anilin). — Verbindung mit Chinon $C_6H_6O_2N_2 + C_6H_4O_2$. Krystalle (G. MEYER, SUIDA, *A.* **416**, 185).

N.N-Dimethyl-3-nitro-anilin, 3-Nitro-dimethylanilin $C_8H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 701)*. Über die Existenz verschiedener Krystall-Modifikationen vgl. SCHAUM, SCHAELING, KLAUSING, *A.* **411**, 193. Absorptionsspektrum in Lösung: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* **97**, 582. Addiert bei —75° 5 Mol Chlorwasserstoff und wird dabei farblos (v. KORCZYŃSKI, *B.* **43**, 1823); Chlorwasserstoff-Dampfdruck über dem bei gewöhnlicher Temperatur entstehenden Dihydrochlorid zwischen 0° (6 mm) und 55° (752 mm): EPHRAIM, *B.* **47**, 1834. — Gibt bei der Reduktion mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff in Alkohol 3-Dimethylamino-phenylhydroxylamin (BAUDISCH, ROM, *B.* **49**, 204). Gibt mit Brom in Schwefel-

kohlenstoff N.N-Dimethyl-4-brom-3-nitro-anilin (EPHRAIM, HOCHULI, *B.* **48**, 630; vgl. FORSTER, COULSON, *Soc.* **121**, 1995 Anm.). Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit in verd. Salzsäure Methyl-[3-nitro-phenyl]-nitrosamin, in stärkerer Salzsäure (D: 1,1—1,2) Methyl-[3-nitro-phenyl]-nitrosamin, 3.4-Dinitro-dimethylanilin und anscheinend 2.5-Dinitro-dimethylanilin (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **52**, 296).

Trimethyl-[3-nitro-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{14}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ *(S. 701)*. *B.* Zur Bildung des Nitrats durch Einw. von Salpetersäure auf Trimethylphenylammoniumnitrat (TAFEL, *B.* **31**, 1152) vgl. VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **52**, 294. — Geschwindigkeit der Reduktion des Chlorids und des Bromids durch Schwefelwasserstoff und Natriumhydrosulfid: GOLDSCHMIDT, LARSEN, *Ph. Ch.* **71**, 447, 476. — Chlorid $C_9H_{13}O_2N_2\cdot Cl$. Die bei 25° gesättigte wäßrige Lösung enthält 0,28 Mol/l (G., L., *Ph. Ch.* **71**, 447). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: G., L., *Ph. Ch.* **71**, 475. — Bromid $C_9H_{13}O_2N_2\cdot Br$. Die bei 25° gesättigte wäßrige Lösung enthält 0,042 Mol/l (G., L., *Ph. Ch.* **71**, 447). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: G., L., *Ph. Ch.* **71**, 475. — Jodid $C_9H_{13}O_2N_2\cdot I$. Tafeln (aus Wasser) (V., S., *B.* **52**, 295). Zerfällt bei 190—205° in 3-Nitro-dimethylanilin und Methyljodid. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und in Alkohol. — Perjodid $C_9H_{13}O_2N_2\cdot I + I_2$. Dunkelbraune Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 143—145° (Zers.) (V., S.). — Nitrat $C_9H_{13}O_2N_2\cdot NO_3$. Farblose Prismen oder Tafeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 220—240° (V., S.). — Pikrat $C_9H_{13}O_2N_2\cdot C_6H_2O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: ca. 151—153° (V., S.).

N.N-Diäthyl-3-nitro-anilin, 3-Nitro-diäthylanilin $C_{10}H_{14}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 702)*. *B.* Zur Bildung durch Nitrierung von Diäthylanilin (GROLL, *B.* **19**, 199) vgl. MOORE, *Am. Soc.* **32**, 386. — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 138° (unkorr.) (M.).

N-Phenyl-3-nitro-anilin, 3-Nitro-diphenylamin $C_{12}H_{10}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 702)*. Bei der Elektrolyse einer Lösung in konz. Schwefelsäure entsteht 4-Amino-2-anilino-phenol (PICCARD, LARSEN, *Am. Soc.* **40**, 1090).

N.N-Diphenyl-3-nitro-anilin, 3-Nitro-triphenylamin $C_{18}H_{14}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-diphenylamin und Jodbenzol in Gegenwart von Kupferpulver, Kaliumcarbonat und Kaliumjodid in siedendem Nitrobenzol (PICCARD, LARSEN, *Am. Soc.* **39**, 2008). — Citronengelbe Krystalle (aus Methanol). F: 78°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Nitrobenzol und Äthylacetat, löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Unlöslich in verd. Säuren. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist anfangs farblos und wird in wenigen Sekunden blau.

N-Benzal-3-nitro-anilin, Benzaldehyd-[3-nitro-anil] $C_{13}H_{10}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 702)*. Absorptionsspektrum in Lösung: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* **97**, 590.

Dibromid $C_{13}H_{10}O_2N_2Br_2$. *B.* Aus N-Benzal-3-nitro-anilin und 2 Atomen Brom in Schwefelkohlenstoff bei 0° (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1432). — Orangefarbenes Pulver. F: 222°. — Liefert bei der Einw. von Alkalien 3-Nitro-anilin und 4-Brom-3-nitro-anilin.

N-[2-Chlor-benzal]-3-nitro-anilin, 2-Chlor-benzaldehyd-[3-nitro-anil] $C_{13}H_9O_2N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 3-Nitro-anilin und 2-Chlor-benzaldehyd auf dem Wasserbad (F. MAYER, STEIN, *B.* **50**, 1313). — Graue Blätter oder bräunliche Nadeln (aus Methanol). F: 116—117°.

N-[3-Nitro-benzal]-3-nitro-anilin, 3-Nitro-benzaldehyd-[3-nitro-anil] $C_{13}H_9O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 702)*. Liefert bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure 2.3.4.6-Tetranitro-anilin (FLÜRSCHEIM, D.R.P. 243079; *C.* **1912** I, 620; *Frdl.* **10**, 131).

Dibromid $C_{13}H_9O_4N_3Br_2$. *B.* Aus N-[3-Nitro-benzal]-3-nitro-anilin und 2 Atomen Brom in Eisessig (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1435). — Orangefarbenes Pulver. F: 255°. — Liefert bei der Zersetzung mit Salzsäure 3-Nitro-anilin und wenig 4-Brom-3-nitro-anilin.

N-Cinnamal-3-nitro-anilin, Zimtaldehyd-[3-nitro-anil] $C_{15}H_{12}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtaldehyd und 3-Nitro-anilin in Methanol (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1434). — Gelbliche Krystalle (aus Petroläther). F: 92—93°.

Dibromid $C_{15}H_{12}O_2N_2Br_2$. *B.* Aus N-Cinnamal-3-nitro-anilin und 2 Atomen Brom in Schwefelkohlenstoff bei 0° (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1434). — Orangefarbenes Pulver. F: 186—187°. — Zersetzt sich leicht an feuchter Luft unter Bromwasserstoff-Entwicklung. Gibt bei der Einw. von Salzsäure 4-Brom-3-nitro-anilin.

N-Diphenylmethylen-3-nitro-anilin, Benzophenon-[3-nitro-anil] $C_{19}H_{14}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C(C_6H_5)_2$ *(S. 703)*. *B.* Aus Benzophenon und 3-Nitro-anilin in Gegenwart von Jod bei 170—180° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 39). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 123° (K.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in kaltem Alkohol und Äther (K.). — Bildet ein grüngelbes Hydrochlorid und löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe (REDDELIEN, *B.* **47**, 1356).

2 - Oxy - 1.3 - dioxo - 2 - [3 - nitro - anilino] - perinaphthindan $C_9H_{12}O_5N_2$ = $C_{10}H_6<^{CO}_{CO}>C(OH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus dem Alkoholat des Perinaphthindantrions (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 478) und 3-Nitro-anilin in siedendem Eisessig (ERRERA, SORGÈS, *G.* **43** II, 630). — Braune Blättchen. Färbt sich bei 320° etwas dunkel. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-[3-nitro-anil] $C_{17}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus 3-Nitro-anilin und 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) in Alkohol (SENIER, CLARKE, *Soc.* **99**, 2082). — Orangerote Nadeln. Änderung der Farbe mit der Temperatur: S., C. F: 178,5° bis 179,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther.

Ameisensäure-[3-nitro-anilid], 3-Nitro-formanilid $C_7H_6O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CHO$ *(S. 703)*. Gleichgewicht der Reaktion $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + HCO_2H \rightleftharpoons O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CHO + H_2O$ in wäßr. Pyridin bei 100°: DAVIS, *Ph. Ch.* **78**, 362.

Essigsäure-[3-nitro-anilid], 3-Nitro-acetanilid $C_8H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 703)*. Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 969,9 kcal/Mol (SWARTS, *R.* **33**, 293; *C.* **1914** I, 1558). — Gibt bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure 2.3.4.6-Tetranitro-anilin (FLÜRSCHEIM, *C.* **1913** II, 628; D.R.P. 243079; *C.* **1912** I, 620; *Frdl.* **10**, 131; vgl. VAN DUIN, VAN LENNEP, *R.* **39**, 148).

Chloressigsäure-[3-nitro-anilid] $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$ *(S. 704)*. Schwach gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 114° (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 248). Unlöslich in Wasser. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 315.

3-Nitro-benzoesäure-[3-nitro-anilid] $C_{13}H_9O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 704)*. *B.* Aus 3-Nitro-anilin und 3-Nitro-benzoylchlorid in essigsaurer Lösung (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 221433; *C.* **1910** I, 1768; *Frdl.* **10**, 912). — Bräunliche Nadeln (aus Alkohol). F: 185°.

4-Nitro-benzoesäure-[3-nitro-anilid] $C_{13}H_9O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-anilin und 4-Nitro-benzoylchlorid in essigsaurer Lösung (Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 221433; *C.* **1910** I, 1768; *Frdl.* **10**, 912). — Gelbliche Nadeln. F: 227°.

Benzoesäure-[3-nitro-phenylimid]-chlorid, N-[3-Nitro-phenyl]-benzimidchlorid $C_{13}H_9O_2N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$ *(S. 705)*. Reagiert mit Kaliumcyanid (MUMM, VOLQUARTZ, HESSE, *B.* **47**, 755), Natriumbenzoat (M., H., V., *B.* **48**, 388) und anthranilsaurem Natrium (M., H., V., *B.* **48**, 390) analog Benzoesäure-[2-nitro-phenylimid]-chlorid (S. 342).

N.N-Dibenzoyl-3-nitro-anilin, N-[3-Nitro-phenyl]-dibenzamid $C_{20}H_{14}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzoesäure-[3-nitro-phenylimid]-chlorid in Äther oder Ligroin beim Schütteln mit wäßr. Natriumbenzoat-Lösung (MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* **48**, 388). — Prismen (aus Alkohol). F: 150—151°.

Oxalsäure-äthylester-[3-nitro-anilid], 3-Nitro-oxanilsäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 705)*. *B.* {Aus Oxalsäurediäthylester ... S. 965}; vgl. a. JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1452).

Oxalsäure-amid-[3-nitro-anilid], [3-Nitro-phenyl]-oxamid $C_8H_7O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Oxalsäure-äthylester-[3-nitro-anilid] und konz. Ammoniak in Gegenwart von etwas Alkohol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1452). — Nadeln (aus Eisessig). F: 268—269° (Zers.).

Oxalsäure-bis-[3-nitro-anilid], N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-oxamid, 3.3'-Dinitro-oxanilid $C_{14}H_{10}O_6N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 705)*. *B.* Aus 3-Nitro-anilin und Oxalylchlorid in der Kälte (BORNWATER, *R.* **31**, 117). — Krystallisiert aus Anilin in fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 309—310° (unter geringer Zersetzung) und in orangefarbenen Rhomboedern vom Schmelzpunkt 307° (unter geringer Zersetzung).

Malonsäure-äthylester-[3-nitro-anilid] $C_{11}H_{12}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben Malonsäure-bis-[3-nitro-anilid] beim Erhitzen von 3-Nitro-anilin mit Malonester auf 200—210° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1453). — Cremefarbige Nadeln (aus Ligroin). F: 73,5—74° (korr.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Wasser und Ligroin.

Malonsäure-bis-[3-nitro-anilid] $C_{15}H_{12}O_6N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO)_2CH_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Cremefarbige Nadeln (aus Amylalkohol). Schmilzt bei 173—177°, wird wieder fest und schmilzt erneut bei 198—200° (korr.) (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1454). Löslich in Aceton, heißem Eisessig und heißem Amylalkohol, fast unlöslich in siedendem Wasser oder Benzol.

Bernsteinsäure-mono-[3-nitro-anilid], 3-Nitro-succinanilsäure $C_{10}H_{10}O_5N_2$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 705)*. F: 179° (R. MEYER, LÜDERS, *A.* 415, 50). — Gibt beim Erhitzen auf 190° 3-Nitro-succinanil.

d-Camphersäure-α-[3-nitro-anilid] $C_{16}H_{20}O_5N_2$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot HC\langle^{CH_2 - CH_2}_{C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H}$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen [d-Camphersäure]-anhydrid und 3-Nitro-anilin bei 150° im Einschlußrohr (WOOTTON, *Soc.* 97, 413). — Blättchen (aus Alkohol). F: 212—213° (Zers.). $[\alpha]_D$: +32,0° (in Aceton; c = 3,1).

3-Nitro-phenylharnstoff $C_7H_7O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 706)*. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von 3-Nitro-phenylisocyanat in Toluol (REUDLER, *R.* 33, 46). — F: 196°. — Liefert beim Nitrieren mit 99,7%iger Salpetersäure als Hauptprodukt N'-Nitro-N-[2.3-dinitro-phenyl]-harnstoff, neben N'-Nitro-N-[2.5-dinitro-phenyl]-harnstoff (nachgewiesen durch Bildung von 2.3-Dinitro-anilin und 2.5-Dinitro-anilin beim Kochen des Nitrierungsproduktes mit Wasser) und geringen Mengen eines dritten Isomeren.

N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-harnstoff, 3.3'-Dinitro-symm.-diphenylharnstoff $C_{13}H_{10}O_5N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CO$ *(S. 706)*. *B.* {Aus 3-Nitro-anilin und $COCl_2$ ... (H. RICHTER, Dissertation [Basel 1893], S. 43}; REUDLER, *R.* 33, 61, 62). — F: 242°. — Bei der Nitrierung mit 99,7%iger Salpetersäure entstehen keine definierbaren Produkte.

3-Nitro-phenylguanidin $C_7H_8O_2N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Durch Zusammenschmelzen von 3-Nitro-anilin mit Cyanamid und Behandeln des Reaktionsproduktes mit konz. Salzsäure (ARNDT, ROSENAU, *B.* 50, 1260). — Gelbe Blättchen (aus Essigester). F: 145°. Leicht löslich in Alkohol und verd. Essigsäure, schwer in Wasser und Äther. — $C_7H_8O_2N_4 + HNO_3$. Krystalle (aus verd. Salpetersäure). F: 203°.

N-[3-Nitro-phenyl]-N'-benzoyl-guanidin $C_{14}H_{12}O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Benzoylcyanamid mit 3-Nitro-anilin und etwas konz. Salzsäure (ARNDT, ROSENAU, *B.* 50, 1261). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 232°. Unlöslich in Säuren.

N-[3-Nitro-phenyl]-N'-guanyl-guanidin, ω-[3-Nitro-phenyl]-biguanid $C_8H_{10}O_2N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Dicyandiamid und 3-Nitro-anilin in siedender verdünnter Salzsäure (COHN, *J. pr.* [2] 84, 397). — Bernsteingelbe Prismen (aus Aceton + Benzol), orangerote alkoholhaltige Prismen (aus Alkohol). Schmilzt alkoholfrei bei 147—149°. Leicht löslich in Aceton und in warmem Methanol, schwer in siedendem Wasser und Benzol. — Hydrochlorid. Gelbe Krystalle (aus Wasser). — Pikrat. Gelb. F: 210—211°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-thioharnstoff, 3.3'-Dinitro-symm.-diphenylthioharnstoff, 3.3'-Dinitro-thiocarbanilid $C_{13}H_{10}O_4N_4S = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CS$ *(S. 708)*. *B.* Aus 3-Nitro-anilin und Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Jod und Pyridin (FRY, *Am. Soc.* 35, 1544). — F: 160°.

Rhodanessigsäure-[3-nitro-anilid] $C_9H_7O_3N_3S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus Chloressigsäure-[3-nitro-anilid] und Kaliumrhodanid in siedendem Alkohol (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* 253, 248). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 180°. — Geht beim Kochen mit Wasser langsam, beim Erhitzen mit Eisessig rasch in 2-Imino-3-[3-nitro-phenyl]-thiazolidon-(4) (Syst. No. 4298) über.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-[3-nitro-anilid] $C_{17}H_{12}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und 3-Nitro-anilin durch Einw. von Phosphortrichlorid in siedendem Toluol (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 264527; *C.* 1913 II, 1262; *Frdl.* 12, 910). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 246—247°. Löslich in Natronlauge mit gelber Farbe. — Wird unter der Bezeichnung Naphthol AS-BS (vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl. No. 50) zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser verwendet (Ch. F. Gr.-E., D.R.P. 256999, 258654, 261594, 285664; *C.* 1913 I, 1077, 1642; 1915 II, 291; *Frdl.* 11, 462, 465, 466; 12, 365).

α-[3-Nitro-phenylimino]-phenylessigsäurenitril $C_{14}H_9O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CN$ *(S. 710)*. *B.* Beim Schütteln einer äther. Lösung von Benzoesäure-[3-nitro-phenylimid]-chlorid mit Kaliumcyanid-Lösung (MUMM, VOLQUARTZ, HESSE, *B.* 47, 755). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 120—121°.

Terephthalaldehydsäure-[3-nitro-anil] $C_{14}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-anilin und Terephthalaldehydsäure in Alkohol (SIMONIS, *B.* 45, 1590). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 268°.

4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-[3-nitro-anilid] $C_{12}H_9O_4N_2ClS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und 3-Nitro-anilin bei Gegenwart von Pyridin in Äther (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1821). — Gelbliche Nadeln. F: 124°.

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-[3-nitro-anilid] $C_{12}H_9O_4N_2BrS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und 3-Nitro-anilin bei Gegenwart von Pyridin in Äther (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1822). — Gelbe Nadeln. F: 140°.

4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-[3-nitro-anilid] $C_{12}H_9O_4N_2IS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4I$. *B.* Aus 4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und 3-Nitro-anilin bei Gegenwart von Pyridin in Äther (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1822). — Gelbe Prismen. F: 157°.

p-Toluolsulfonsäure-[3-nitro-anilid] $C_{13}H_{12}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 710)*. *B.* Aus 3-Nitro-anilin und p-Toluolsulfochlorid ohne Lösungsmittel (FLÜRSCHEIM, D. R. P. 243079; *C.* **1912** I, 620; *Frdl.* **10**, 132) oder bei Gegenwart von Natriumacetat in heißem Wasser (BAUDISCH, PISTOR, SILBERBLATT, *B.* **49**, 198). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 139° (B., P., S.). Löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und in heißer Essigsäure; löslich in Alkalien (B., P., S.). — Gibt bei der Reduktion mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff in Alkohol 3-[p-Toluolsulfamino]-phenylhydroxylamin (B., P., S.).

Salicylsäure-[sulfonsäure-(3-nitro-anilid)]-(5) $C_{13}H_{10}O_7N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Salicylsäure-sulfochlorid-(5) und 3-Nitro-anilin in siedendem Toluol (BAYER & Co., D. R. P. 276331; *C.* **1914** II, 280; *Frdl.* **12**, 173). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 223° (Zers.).

p-Toluolsulfonsäure-[N-methyl-3-nitro-anilid] $C_{14}H_{14}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Methylierung von p-Toluolsulfonsäure-[3-nitro-anilid] mit Methyljodid und alkoh. Natronlauge (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **101**, 144) oder mit Dimethylsulfat und 20%iger Natronlauge (BAUDISCH, PISTOR, SILBERBLATT, *B.* **49**, 200). — Farblose Nadeln (aus Alkohol) (B., P., S.); bräunliche Prismen (M., M.). F: 111° (B., P., S.), 114° (M., M.).

4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-[N-chlor-3-nitro-anilid] $C_{12}H_8O_4N_2Cl_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Einw. von unterchloriger Säure auf 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-[3-nitro-anilid] (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1821). — Fast farblose Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 131° (Zers.).

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-[N-chlor-3-nitro-anilid] $C_{12}H_8O_4N_2ClBrS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Einw. von unterchloriger Säure auf 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-[3-nitro-anilid] (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1822). — Gelbe Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 140° (Zers.).

4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-[N-chlor-3-nitro-anilid] $C_{12}H_8O_4N_2ClIS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4I$. *B.* Durch Einw. von unterchloriger Säure auf 4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-[3-nitro-anilid] (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1822). — Schwach gelbliche Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 164°.

N-Nitroso-N-methyl-3-nitro-anilin, Methyl-[3-nitro-phenyl]-nitrosamin $C_7H_7O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_3$ *(S. 710)*. *B.* Aus N.N-Dimethyl-3-nitro-anilin und Natriumnitrit in verd. Salzsäure (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **52**, 296). — Farblose Blättchen (aus Alkohol und Aceton). F: 76°. Mit Wasserdampf destillierbar.

4-Nitro-anilin, p-Nitranilin $C_6H_6O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ *(S. 711)*. *B.* Zur Bildung bei der Nitrierung von Anilin mit Salpeterschwefelsäure (HÜBNER, *B.* **10**, 1716; *A.* **208**, 299) vgl. HOLLEMAN, HARTOGS, VAN DER LINDEN, *B.* **44**, 710. In geringer Menge bei der Einw. von Acetanhydrid auf Anilinnitrat (Ho., Ha., v. d. L., *B.* **44**, 724; vgl. HOFF, *A.* **311**, 101). — *Darst.* Über die technische Darstellung durch Nitrierung von Acetanilid und nachfolgende Verseifung vgl. MÜLLER, *Ch. Z.* **36**, 1049, 1055; F. ULLMANN, G. COHN in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. I [Berlin-Wien 1928], S. 470. — F: 148,0° (VALETON, *C.* **1910** I, 2081), 147,5° (SWARTS, *R.* **33**, 292; *C.* **1914** I, 1558). Oberflächenspannung bei 151°: 46,7 dyn/cm; bei 184,5°: 43,6 dyn/cm (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 145). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 760,5 kcal/Mol (Sw., *R.* **33**, 291; *C.* **1914** I, 1558). Absorptionsspektrum in Alkohol: CAIN, MACBETH, STEWART, *Soc.* **103**, 589; vgl. BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* **97**, 582; in alkoh. Salzsäure: C., M., St. Bei 100° lösen sich ca. 2,2 g 4-Nitro-anilin in 100 cm³ Wasser (JAEGER, VAN KREGTEN, *C.* **1912** I, 1302). Kryoskopisches Verhalten in Nitrobenzol: BÖESEKEN, VAN DER EERDEN, *R.* **33**, 315. Thermische Analyse der binären Systeme mit 1.3.5-Trinitro-benzol (Eutektikum bei ca. 86° und ca. 39 Mol-% 4-Nitro-anilin): SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 784; mit Benzochinon-(1.4)-imid-oxim bezw. 4-Nitroso-anilin (Eutektikum bei ca. 120° und ca. 60 Mol-% 4-Nitro-anilin): J., VAN K.; mit 2-Nitro-anilin (Eutektikum bei 52° und 22% 4-Nitro-anilin bezw. bei 55,6° und 17,3% 4-Nitro-anilin): KREMANN, *M.* **31**, 856; VALETON, *C.* **1910** I, 2081;

mit 3-Nitro-anilin (Eutektikum bei 86° und 34% 4-Nitro-anilin bezw. bei 89,7° und 37,3% 4-Nitro-anilin): K.; V.; des ternären Systems mit 2- und 3-Nitro-anilin: V. Dichten und Brechungsindices von Lösungen in Aceton: HANTZSCH, *B.* **43**, 1656. Elektrische Doppelbrechung einer Lösung in Benzol: LIPPMANN, *Z. El. Ch.* **17**, 15. Einfluß auf die Geschwindigkeit der Zersetzung von Diazoessigester bei Gegenwart von Pikrinsäure in Alkohol: SNETHLAGE, *Ph. Ch.* **85**, 223.

4-Nitro-anilin gibt bei der Oxydation mit Ammoniumpersulfat in schwefelsaurer Lösung 1.4-Dinitro-benzol, 4.4'-Dinitro-azobenzol und 4.4'-Dinitro-azoxybenzol (WITT, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 1134). Liefert bei der Oxydation mit Peressigsäure 4-Nitroso-1-nitro-benzol und 4.4'-Dinitro-azoxybenzol (D'ANS, KNEIP, *B.* **48**, 1145). {Gibt mit Hypochloriten zunächst N-Chlor-4-nitro-anilin ... 4.4'-Dinitro-azobenzol ... *B.* **33**, 2716}; GREEN, BEARDER, *Soc.* **99**, 1966). Beim Leiten von dampfförmigem 4-Nitro-anilin mit Wasserstoff über Kupfer bei 200—300° erhält man p-Phenylendiamin (BROWN, CARRICK, *Am. Soc.* **41**, 439). Bei der Hydrierung von 4-Nitro-anilin in Gegenwart von kolloidalem Platin und ca. 2 Mol Salzsäure in verd. Essigsäure bei 65—70° erhält man 1.4-Diamino-cyclohexan und geringere Mengen Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin (SKITA, BERENDT, *B.* **52**, 1534). {Chlorierung .... FLÜRSCHEIM, *Soc.* **93**, 1773}; KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** I, 823; **23** I, 283 Anm.; WILLSTÄTTER, SCHUDEL, *B.* **51**, 784). 4-Nitro-anilin gibt mit 1 Mol Brom in Eisessig auf dem Wasserbad 2-Brom-4-nitro-anilin (K., C., *R. A. L.* [5] **23** I, 285). Bromierung zu 2.6-Dibrom-4-nitro-anilin s. *Hptw., S. 743.* Liefert mit Jod und Natriumpersulfat in konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 2-Jod-4-nitro-anilin (ELBS, VOLK, *J. pr.* [2] **99**, 273). Geschwindigkeit der Diazotierung in salzsaurer Lösung: TASSILLY, *C. r.* **158**, 337, 491; *Bl.* [4] **27**, 23; Wärmetönung dieser Reaktion: SWIETOSLAWSKI, *B.* **43**, 1768; Ж. **45**, 1752; *C.* **1914** I, 652. 4-Nitro-anilin gibt beim Erhitzen mit Arsensäure auf 210° 4-Nitro-1-amino-benzol-arsinsäure-(2) (BENDA, *B.* **44**, 3294; Höchster Farbw., D. R. P. 243693; *C.* **1912** I, 762; *Frdl.* **10**, 1246). Liefert in siedendem Benzol oder Benzol-Toluol-Gemisch mit $^1/_2$ Mol Natriumäthylat ein orangerotes, mit 1 Mol Natriumäthylat ein gelbes Salz $NaC_6H_5O_2N_2$ (GREEN, ROWE, *Soc.* **103**, 510, 512). Reagiert mit Chinon in siedendem Wasser, in siedendem Alkohol, in heißem Eisessig und in salzsaurer Lösung analog 2-Nitro-anilin (S. 340) (G. MEYER, SUIDA, *A.* **416**, 182, 185). Gleichgewicht der Reaktion $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + HCO_2H \rightleftharpoons O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CHO + H_2O$ in wäßr. Pyridin bei 100°: DAVIS, *Ph. Ch.* **78**, 362. — Anwendung von 4-Nitro-anilin zur Herstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* 7. Aufl., Bd. II, S. 372; vgl. ferner KALLE & Co., D. R. P. 236253; *C.* **1911** II, 321; *Frdl.* **10**, 789; BASF, D. R. P. 275040; *C.* **1914** II, 183; *Frdl.* **11**, 421; Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 286997; *C.* **1915** II, 731; *Frdl.* **12**, 344; zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen: AGFA, D. R. P. 282163; *C.* **1915** I, 466; *Frdl.* **12**, 520.

S. 713, Zeile 10 v. o. statt „B. **58**" *lies „G.* **58**".

$C_6H_6O_2N_2 + HClO_4$. Tafeln (SPALLINO, *C.* **1917** II, 368). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in kaltem Alkohol und Aceton. Explodiert auf Schlag. — $NaC_6H_5O_2N_2$. Gelbe Form. *B.* Aus 4-Nitro-anilin und 1 Mol Natriumäthylat in siedendem Benzol (GREEN, ROWE, *Soc.* **103**, 510, 512). Wird durch Wasser zersetzt. Orangerote Form. *B.* Aus 4-Nitro-anilin und $^1/_2$ Mol Natriumäthylat in siedendem Benzol-Toluol-Gemisch (GR., RO.). Wird durch Wasser zersetzt. — $C_6H_6O_2N_2 + HBr + AuBr_3$. Tiefrote, fast schwarze Krystalle oder cochenillerote Blättchen und Täfelchen (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 383). — $2C_6H_6O_2N_2 + PdCl_2$. Goldgelbes, mikrokrystallinisches Pulver (GU., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 161). — $2C_6H_6O_2N_2 + 2HCl + PdCl_2$. Dunkelbraune Blättchen (GU., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 142). — $2C_6H_6O_2N_2 + 2HBr + PtBr_4$. Rote Krystalle (GU., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 419).

N-Methyl-4-nitro-anilin $C_7H_8O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 714). B.* Beim Erwärmen von N-Methyl-4-nitro-formanilid mit konz. Salzsäure (MORGAN, GRIST, *Soc.* **113**, 690). — F: 152° (WITT, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 1145; M., G.). D_4^{160}: 1,1968; D_4^{180}: 1,1807; D_4^{200}: 1,1643; Oberflächenspannung zwischen 155,2° (46,3 dyn/cm) und 210° (40,1 dyn/cm): JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 147.

N.N-Dimethyl-4-nitro-anilin, 4-Nitro-dimethylanilin $C_8H_{10}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 714). B.* Neben überwiegenden Mengen p-Nitroso-dimethylanilin beim Eintragen von Natriumnitrit in eine Lösung von Dimethylanilin in konz. Schwefelsäure (BIEHRINGER, BORSUM, *B.* **49**, 1405). Aus dem Dinitrat des 4-Dimethylamino-azobenzols beim Erwärmen auf 40° (CASALE, *G.* **45** II, 401). — F: 162—163° (C.). Absorptionsspektrum in Lösung: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* **97**, 582. Addiert bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol (EPHRAIM, *B.* **47**, 1833), bei —75° 3 Mol Chlorwasserstoff (v. KORCZYŃSKI, *B.* **43**, 1823). — Gibt mit Benzanilid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid eine bei 87—88° schmelzende Substanz (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 102). — $C_8H_{10}O_2N_2 + 2HCl$. F: ca. 53°; Chlorwasserstoff-Dampfdruck zwischen 0° und 65°: E.

N-Äthyl-4-nitro-anilin $C_8H_{10}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_2H_5$ *(S. 714).* F: 94° (JAEGER, VAN KREGTEN, *C.* **1912** I, 1302). Thermische Analyse des Systems mit p-Chinon-äthylimid-

oxim bezw. p-Nitroso-äthylanilin (Eutektikum bei 54° und 70 Mol-% N-Äthyl-4-nitro-anilin): J., VAN K. — $NaC_8H_9O_2N_2$. *B.* Aus N-Äthyl-4-nitro-anilin und Natriumäthylat in siedendem Benzol-Toluol-Gemisch (GREEN, ROWE, *Soc.* **103**, 512). Orangegelb. Verändert sich rasch.

N-Methyl-N-[β-chlor-äthyl]-4-nitro-anilin $C_9H_{11}O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Oxydation von N-Methyl-N-[β-chlor-äthyl]-4-nitroso-anilin mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **52**, 1719). — Grünlichbraunes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 90°.

N.N-Diäthyl-4-nitro-anilin, 4-Nitro-diäthylanilin $C_{10}H_{14}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 715)*. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-1-nitro-benzol mit Diäthylamin in Methanol (HOLLEMAN, DE MOOY, *R.* **35**, 32); Kinetik dieser Reaktion bei 85° und bei 110°: H., DE M., *R.* **35**, 37.

N-Propyl-4-nitro-anilin $C_9H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol); F: 64—65°; benzolhaltige Krystalle (aus Benzol); F: 53—54° (JAEGER, VAN KREGTEN, *C.* **1912** I, 1302). Beim Erstarren der geschmolzenen Substanz treten zunächst citronengelbe Krystalle auf, die sich rasch in eine dunkler gefärbte Modifikation umwandeln. Thermische Analyse des Systems mit p-Chinon-propylimid-oxim bezw. p-Nitroso-propylanilin (Eutektikum bei 40,5° und ca. 20 Mol-% N-Propyl-4-nitro-anilin): J., VAN K.

N-Phenyl-4-nitro-anilin, 4-Nitro-diphenylamin $C_{12}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 715)*. Gibt mit 1%iger alkoholischer Kalilauge eine intensiv rote Lösung, die nach einiger Zeit bräunlich wird (HANTZSCH, HEIN, *B.* **52**, 497). Lichtabsorption in Natriumäthylat-Lösung: H., H., *B.* **52**, 501.

4.4'-Dinitro-diphenylamin $C_{12}H_9O_4N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4)_2NH$ *(S. 716)*. *B.* Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf N.N-Bis-[4-nitro-phenyl]-harnstoff (REUDLER, *R.* **33**, 51). — F: 216° (R.). Lichtabsorption in Natriumäthylat-Lösung: HANTZSCH, HEIN, *B.* **52**, 501.

N.N-Diphenyl-4-nitro-anilin, 4-Nitro-triphenylamin $C_{18}H_{14}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_5)_2$ *(S. 716)*. *B.* Aus 4-Nitro-diphenylamin und Jodbenzol in Gegenwart von Kupferpulver, Kaliumcarbonat und Kaliumjodid in siedendem Nitrobenzol (PICCARD, LARSEN, *Am. Soc.* **39**, 2008). — F: 140°.

N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[4-nitro-anilin] $C_{14}H_{11}O_4N_4Cl_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CH \cdot CCl_3$ *(S. 717)*. Liefert, in Aceton suspendiert, mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad N.N'-[β.β-Dichlor-β-äthoxy-äthyliden]-bis-[4-nitro-anilin] (S. 354) (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **41**, 1865).

N-Benzal-4-nitro-anilin, Benzaldehyd-[4-nitro-anil] $C_{13}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$ *(S. 717)*. Absorptionsspektrum in Lösung: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* **97**, 590.

Dibromid $C_{13}H_{10}O_2N_2Br_2$. *B.* Aus N-Benzal-4-nitro-anilin und Brom in Eisessig (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1432). — Orangegelbes Pulver. F: 196—198°. — Gibt bei Einw. von Alkalien Benzaldehyd, 4-Nitro-anilin und 2-Brom-4-nitro-anilin.

N-[2-Chlor-benzal]-4-nitro-anilin, 2-Chlor-benzaldehyd-[4-nitro-anil] $C_{13}H_9O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Nitro-anilin und 2-Chlor-benzaldehyd in Gegenwart von Kupferpulver und Natriumcarbonat in siedendem Nitrobenzol (F. MAYER, STEIN, *B.* **50**, 1313). — Graue Blättchen (aus Benzol). F: 136,5°.

N-Diphenylmethylen-4-nitro-anilin, Benzophenon-[4-nitro-anil] $C_{19}H_{14}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{:}C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzophenon und 4-Nitro-anilin in Gegenwart von etwas Bromwasserstoffsäure bei 200° im Kohlendioxyd-Strom (REDDELIEN, *B.* **47**, 1360). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 156°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Äther, Benzol und Alkohol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe (R., *B.* **47**, 1356). — $C_{19}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Hellgelb. F: 183—184° (Zers.) (R., *B.* **47**, 1362).

Ameisensäure-[4-nitro-anilid], 4-Nitro-formanilid $C_7H_6O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHO$ *(S. 718)*. Gleichgewicht der Reaktion $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + HCO_2H \rightleftharpoons O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHO + H_2O$ in wäßr. Pyridin bei 100°: DAVIS, *Ph. Ch.* **78**, 362.

Ameisensäure-[N-methyl-4-nitro-anilid], N-Methyl-4-nitro-formanilid $C_8H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Durch Nitrierung von N-Methyl-formanilid mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte (MORGAN, GRIST, *Soc.* **113**, 690). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 118—120°.

Essigsäure-[4-nitro-anilid], 4-Nitro-acetanilid $C_8H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 719)*. F: 214° (BRENANS, *C. r.* **157**, 1157; *Bl.* [4] **15**, 91). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 968,5 kcal/Mol (SWARTS, *R.* **33**, 293; *C.* **1914** I, 1558). Bei 16° lösen sich 0,8 g in 100 cm^3 Eisessig, 0,4 g in 100 cm^3 50%iger Essigsäure (ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1192). — Liefert beim Kochen mit $NaHSO_3$-Lösung 4-Acetamino-phenylsulfamidsäure (WEIL, WEISSE, D. R. P. 221301; *C.* **1910** I, 1766; *Frdl.* **10**, 129).

Chloressigsäure-[4-nitro-anilid] $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$ (*vgl. S. 719*). *B.* Neben Chloressigsäure-[2-nitro-anilid] bei der Nitrierung von Chloressigsäure-anilid mit 94%iger Salpetersäure bei ca. 7° oder mit Salpeterschwefelsäure bei —3° (VOTOČEK, BURDA, *B.* **48**, 1004, 1008). Aus 4-Nitro-anilin und Chloracetylchlorid in Benzol (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 250) oder Aceton (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 112). — Krystalle (aus Toluol), gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 185—185,5° (V., BU.), 182° bis 184° (J., H.), 182° (BE., F.). — Löslich in alkoh. Kalilauge mit gelber Farbe (V., BU.).

Dichloressigsäure-[4-nitro-anilid] $C_8H_6O_3N_2Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Neben Dichloressigsäure-[2-nitro-anilid] bei der Nitrierung von Dichloressigsäureanilid mit 94%iger Salpetersäure bei —2° (VOTOČEK, BURDA, *B.* **48**, 1006). — Krystalle (aus Toluol). F: 128—130°.

Trichloressigsäure-[4-nitro-anilid] $C_8H_5O_3N_2Cl_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_3$ (*S. 719*). *B.* Neben Trichloressigsäure-[2-nitro-anilid] beim Nitrieren von Trichloressigsäure-anilid mit 94%iger Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte (VOTOČEK, BURDA, *B.* **48**, 1007, 1008). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146—147°. — Löslich in alkoh. Kalilauge mit gelber Farbe.

Essigsäure-[N-methyl-4-nitro-anilid], N-Methyl-4-nitro-acetanilid $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ (*S. 719*). *B.* Durch Nitrieren von N-Methyl-acetanilid mit Salpeterschwefelsäure bei 0—12° (MORGAN, GRIST, *Soc.* **113**, 691).

Essigsäure-[N-bornyl-4(?)-nitro-anilid], N-Bornyl-4(?)-nitro-acetanilid $C_{18}H_{24}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_{10}H_{17})\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von N-Bornyl-acetanilid mit Salpetersäure (D: 1,5) (ULLMANN, SCHMID, *B.* **43**, 3205). — Blättchen (aus Alkohol). F: 185°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in warmem Eisessig, Alkohol und Benzol.

3-Nitro-benzoesäure-[4-nitro-anilid] $C_{13}H_9O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-anilin und 3-Nitro-benzoylchlorid in essigsaurer Lösung (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 221433; *C.* **1910** I, 1768; *Frdl.* 10, 912). — Gelbliches Pulver (aus Nitrobenzol). F: 249°.

4-Nitro-benzoesäure-[4-nitro-anilid] $C_{13}H_9O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-anilin und 4-Nitro-benzoylchlorid in essigsaurer Lösung (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 221433; *C.* **1910** I, 1768; *Frdl.* **10**, 912). — Gelbliches krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 266°.

N-Formyl-N-benzoyl-4-nitro-anilin, N-Benzoyl-4-nitro-formanilid $C_{14}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CHO)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von Benzoesäure-[4-nitro-phenylimid]-chlorid in Äther oder Ligroin mit wäßr. Natriumformiat-Lösung (MUMM, *B.* **43**, 890). — Nadeln (aus Eisessig). F: 165°. Löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Eisessig und Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

N-Acetyl-N-benzoyl-4-nitro-anilin, N-Benzoyl-4-nitro-acetanilid $C_{15}H_{12}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Tafeln (aus Essigester). F: 180° (MUMM, *B.* **43**, 890). Löslich in Alkohol, Benzol, Essigester und Aceton, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser.

Benzoesäure-[4-nitro-phenylimid]-chlorid, N-[4-Nitro-phenyl]-benzimidchlorid $C_{13}H_9O_2N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}CCl\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Umsetzung von Benzoesäure-[4-nitro-anilid] mit Phosphorpentachlorid (MUMM, *B.* **43**, 892). — Krystalle (aus Ligroin). — Liefert, in Äther oder Ligroin gelöst, beim Schütteln mit wäßr. Natriumformiat-Lösung N-Formyl-N-benzoyl-4-nitro-anilin; reagiert analog mit Natriumacetat und Natriumbenzoat (M., *B.* **43**, 890), während man bei der Einw. von Kaliumoxalat 4-Nitro-anilin-N.N-dioxalylsäure erhält (M., HESSE, VOLQUARTZ, *B.* **48**, 391). Reagiert mit Kaliumcyanid (M., *B.* **43**, 892) und mit anthranilsaurem Natrium (M., H., V., *B.* **48**, 390) analog Benzoesäure-[2-nitro-phenylimid]-chlorid (S. 342).

N.N-Dibenzoyl-4-nitro-anilin, N-[4-Nitro-phenyl]-dibenzamid $C_{20}H_{14}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von Benzoesäure-[4-nitro-phenyl-imid]-chlorid in Äther oder Ligroin mit wäßr. Natriumbenzoat-Lösung (MUMM, *B.* **43**, 890). — Prismen (aus Essigester). F: 203°. Löslich in Essigester, Aceton, Eisessig und Benzol, unlöslich in Alkohol, Äther und Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge Benzoesäure-[4-nitro-anilid].

Oxalsäure-mono-[4-nitro-anilid], [4-Nitro-phenyl]-oxamidsäure, 4-Nitro-oxanilsäure $C_8H_6O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$ (*S. 721*). *B.* Bei der Einw. von verd. Salzsäure auf 4-Nitro-anilin-N.N-dioxalylsäure (MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* **48**, 391). — F: 216°.

Oxalsäure-anilid-[4-nitro-anilid], N-Phenyl-N'-[4-nitro-phenyl]-oxamid, 4-Nitro-oxanilid $C_{14}H_{11}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Oxanilsäure-äthylester und 4-Nitro-anilin bei 180—230° (SUIDA, *M.* **31**, 605, 606). — Hellgraue Nadeln

(aus Essigester). F: 251—252°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in siedendem Essigester und Eisessig. — Gibt bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge Oxanilsäure und 4-Nitro-anilin.

Oxalsäure-bis-[4-nitro-anilid], N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-oxamid, 4.4'-Dinitro-oxanilid $C_{14}H_{10}O_6N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ *(S. 721)*. *B.* Aus 4-Nitro-anilin und Oxalylchlorid (BORNWATER, *R.* 31, 117). — Gelbliche Nadeln (aus Anilin). F: 358—359° (unter geringer Zersetzung).

4-Nitro-anilin-N.N-dioxalylsäure $C_{10}H_6O_8N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von Benzoesäure-[4-nitro-phenylimid]-chlorid in Ligroin oder Äther mit einer wäßr. Lösung von Kaliumoxalat (MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* 48, 391). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Eisessig). F: 270° (Zers.). — Gibt bei Einw. von verd. Salzsäure [4-Nitro-phenyl]-oxamidsäure.

Malonsäure-äthylester-[4-nitro-anilid] $C_{11}H_{12}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben Malonsäure-bis-[4-nitro-anilid] beim Erhitzen von Malonester und 4-Nitro-anilin auf 200—230° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 1462). — Gelbliche Nadeln oder Plättchen (aus Ligroin). F: 92—95°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol, sehr wenig in Ligroin.

Malonsäure-amid-[4-nitro-anilid] $C_9H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Malonsäure-äthylester-[4-nitro-anilid] und wäßrig-alkoholischem Ammoniak (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 1462). — Gelbe Plättchen (aus Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak). F: 218—220° (Zers.). Leicht löslich in heißem Eisessig, löslich in heißem Alkohol, Aceton und Wasser.

Malonsäure-bis-[4-nitro-anilid] $C_{15}H_{12}O_6N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO)_2CH_2$. *B.* Neben Malonsäure-äthylester-[4-nitro-anilid] beim Erhitzen von 4-Nitro-anilin mit Malonester auf 200—230° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 1461). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 241—242° (Zers.). Löslich in heißem Aceton, Alkohol und Eisessig.

Phthalsäure-mono-[4-nitro-anilid], N-[4-Nitro-phenyl]-phthalamidsäure $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 722)*. *B.* {Aus 4-Nitro-anilin und Phthalsäureanhydrid .... (R. MEYER, J. MAIER, *A.* 327, 54}; R. M., LÜDERS, *A.* 415, 49).

4-Nitro-phenylharnstoff $C_7H_7O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 723)*. *B.* Aus 4-Nitro-phenylisocyanat und Ammoniak-Gas in Toluol (REUDLER, *R.* 33, 46). — Liefert beim Nitrieren ausschließlich N'-Nitro-N-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff.

N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-harnstoff, 4.4'-Dinitro-symm.-diphenylharnstoff $C_{13}H_{10}O_5N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CO$ *(S. 723)*. *B.* Aus 4-Nitro-anilin und Phosgen in Toluol bei 130° im Einschlußrohr (REUDLER, *R.* 33, 61). — Sublimiert gegen 300°. — Liefert bei der Nitrierung mit absol. Salpetersäure N.N'-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff.

4-Nitro-phenylguanidin $C_7H_8O_2N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Durch Zusammenschmelzen von 4-Nitro-anilin mit Cyanamid und Behandeln des Reaktionsproduktes mit konz. Salzsäure (ARNDT, ROSENAU, *B.* 50, 1260). — Orangerote Blättchen (aus Essigester). F: 188°.

N-[4-Nitro-phenyl]-N'-benzoyl-guanidin $C_{14}H_{12}O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Benzoylcyanamid mit 4-Nitro-anilin und etwas konz. Salzsäure (ARNDT, ROSENAU, *B.* 50, 1261). — Gelbliche Krystalle. F: 219°.

ω-[4-Nitro-phenyl]-thioureidoessigsäureäthylester, ω-[4-Nitro-phenyl]-thiohydantoinsäureäthylester $C_{11}H_{13}O_4N_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-anilin und Carbäthoxymethyl-isothiocyanat (Ergw. Bd. III/IV, S. 480) in Äther auf dem Wasserbad (JOHNSON, HEMINGWAY, *Am. Soc.* 38, 1557). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 191,5°.

N.N-Bis-[4-nitro-phenyl]-harnstoff, 4.4'-Dinitro-asymm.-diphenylharnstoff $C_{13}H_{10}O_5N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4)_2N \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Nitrieren von 1 Tl. N.N-Diphenyl-harnstoff mit 5 Tln. absol. Salpetersäure oder besser mit 1 Tl. absol. Salpetersäure in ca. 100 Tln. konz. Schwefelsäure in der Kälte (REUDLER, *R.* 33, 50). — Nadeln (aus Aceton), Prismen (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei 182—186°. Leicht löslich in Aceton und Essigsäure, schwer in Äther und Alkohol, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Wird durch alkoh. Kalilauge zu 4.4'-Dinitro-diphenylamin verseift.

Rhodanessigsäure-[4-nitro-anilid] $C_9H_7O_3N_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus Chloressigsäure-[4-nitro-anilid] und Kaliumrhodanid in siedendem Alkohol (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* 253, 250). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 174°. — Gibt bei längerem Kochen mit Wasser 2-Imino-3-[4-nitro-phenyl]-thiazolidon-(4).

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-[4-nitro-anilid] $C_{17}H_{12}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und 4-Nitro-anilin (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 264527; *C.* **1913** II, 1262; *Frdl.* **12,** 910). — Gelbliche Krystalle (aus o-Dichlorbenzol). F: 258—259°. Löslich in Natronlauge mit gelblichbrauner Farbe. — Wird unter der Bezeichnung Naphthol AN (vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl. No. 50) zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser verwendet (vgl. Ch. F. Gr.-E., D.R.P. 258654; *C.* **1913** I, 1642; *Frdl.* **11,** 465).

N.N'-[β.β-Dichlor-β-äthoxy-äthyliden]-bis-[4-nitro-anilin] $C_{16}H_{16}O_5N_4Cl_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CH\cdot CCl_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N.N'-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-bis-[4-nitro-anilin] bei kurzem Aufkochen einer Suspension in Aceton mit Natriumäthylat-Lösung (WHEELER, SMITH, *Am. Soc.* **41,** 1865). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 147°.

Acetessigsäure-[4-nitro-anilid] $C_{10}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrierung von Acetessigsäureanilid mit Salpeterschwefelsäure bei 0—3° (Höchster Farbw., D.R.P. 246382; *C.* **1912** I, 1677; *Frdl.* **10,** 123). — Hellgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 124°.

α-[4-Nitro-phenylimino]-phenylessigsäure-nitril $C_{14}H_9O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C(CN)\cdot C_6H_5$ *(S. 726)*. *B.* Durch Schütteln einer Lösung von Benzoesäure-[4-nitro-phenylimid]-chlorid in Äther oder Ligroin mit Kaliumcyanid-Lösung (MUMM, *B.* **43,** 892).

Diazomalonsäure-methylester-[4-nitro-anilid] $C_{10}H_8O_5N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(:N:N)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Oxy-1-[4-nitro-phenyl]-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester (Syst. No. 3939) beim Umkrystallisieren aus Eisessig (DIMROTH, *A.* **373,** 363). Geschwindigkeit der Bildung aus 5-Oxy-1-[4-nitro-phenyl]-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester in Methanol bei 0°: D. — Gelbe Blättchen. F: 175°. Unlöslich in Sodalösung. — Gibt beim Auflösen in Natriummethylat-Lösung das Natriumsalz des 5-Oxy-1-[4-nitro-phenyl]-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylesters.

4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-[4-nitro-anilid] $C_{12}H_9O_4N_2ClS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und 4-Nitro-anilin bei Gegenwart von Pyridin in Äther (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107,** 1821). — Gelbe Nadeln. F: 159° (Zers.).

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-[4-nitro-anilid] $C_{12}H_9O_4N_2BrS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und 4-Nitro-anilin bei Gegenwart von Pyridin in Äther (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107,** 1822). — Gelbe Nadeln. F: 183°.

4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-[4-nitro-anilid] $C_{12}H_9O_4N_2IS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4I$. *B.* Aus 4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und 4-Nitro-anilin bei Gegenwart von Pyridin in Äther (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107,** 1822). — Gelbliche Tafeln. F: 154°.

Methandisulfonsäure-bis-[4-nitro-anilid], Methionsäure-bis-[4-nitro-anilid] $C_{13}H_{12}O_8N_4S_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2)_2CH_2$ *(S. 727)*. Gelbe Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). Verkohlt oberhalb 240° (SCHROETER, *A.* **418,** 222). — $Na_2C_{13}H_{10}O_8N_4S_2$ (bei 110°). Gelb.

p-Toluolsulfonsäure-[N-methyl-4-nitro-anilid] $C_{14}H_{14}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von p-Toluolsulfonsäure-[4-nitro-anilid] *(Hptw., S. 726)* mit Methyljodid und alkoh. Natronlauge (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **101,** 145). — Prismen (aus Alkohol). F: 182° (M., M.), 175—176° (AGFA, D.R.P. 224499; *C.* **1910** II, 611; *Frdl.* **10,** 820).

[d-Campher]-β-sulfonsäure-[N-methyl-4-nitro-anilid] $C_{17}H_{22}O_5N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{15}O$. *B.* Durch Umsetzung von [d-Campher]-β-sulfonsäure-[4-nitro-anilid] *(Hptw., S. 727)* mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **101,** 147). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177°.

4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-[N-chlor-4-nitro-anilid] $C_{12}H_8O_4N_2Cl_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NCl\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Einw. von unterchloriger Säure auf 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-[4-nitro-anilid] in Chloroform (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107,** 1822). — Gelbliche Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 143° (Zers.).

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-[N-chlor-4-nitro-anilid] $C_{12}H_8O_4N_2ClBrS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NCl\cdot SO_2\cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Einw. von unterchloriger Säure auf 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-[4-nitro-anilid] in Chloroform (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107,** 1822). — Gelbliche Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 164°.

N-Nitroso-N-methyl-4-nitro-anilin, Methyl-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin $C_7H_7O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot CH_3$ *(S. 727)*. Absorptionsspektrum in Alkohol: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45,** 3030.

N-Nitroso-N-phenyl-4-nitro-anilin, N-Nitroso-4-nitro-diphenylamin, Phenyl-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin $C_{12}H_9O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$ *(S. 728)*. Zersetzt sich beim Kochen mit Xylol unter Bildung von 4-Nitro-diphenylamin und 9.10-Bis-[4-nitro-phenyl]-9.10-dihydro-phenazin (WIELAND, LECHER, *A.* **392**, 165).

N-Nitroso-4.4'-dinitro-diphenylamin, Bis-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin $C_{12}H_8O_5N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4)_2N\cdot NO$ *(S. 728)*. *B.* Aus 4.4'-Dinitro-diphenylamin und Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (WIELAND, LECHER, *A.* **392**, 166). — Liefert beim Kochen mit Xylol 4.4'-Dinitro-diphenylamin und etwas 2.4.4'-Trinitro-diphenylamin.

4-Fluor-2-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2F$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Fluor-2-nitro-acetanilid beim Kochen mit verd. Salzsäure (SWARTS, *R.* **35**, 142). — Orangefarbene Prismen (aus 50%igem Alkohol). F: 92,5°. Löst sich in Alkohol bei 15° zu ca. 12%. — Liefert beim Diazotieren und Zersetzen der mit Chlorwasserstoff gesättigten Diazolösung mit Kupfer 5-Fluor-2-chlor-1-nitro-benzol.

[Formel: Benzolring mit NH_2, $\cdot NO_2$, F]

Essigsäure-[4-fluor-2-nitro-anilid], 4-Fluor-2-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2F = O_2N\cdot C_6H_3F\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von 4-Fluor-acetanilid mit Acetylnitrat in Eisessig + Acetanhydrid bei 0° (SWARTS, *R.* **35**, 139). — Gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). F: 71,5°. Löst sich in Alkohol bei 15° zu ca. 12%; leicht löslich in Benzol, Eisessig und heißem Wasser, schwer in Petroläther.

4-Fluor-3-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2F$, s. nebenstehende Formel *(S. 729)*. *B.* {Durch Nitrieren von 4-Fluor-anilin ... (HOLLEMAN, BEEKMAN, *R.* **23**, 237}; SWARTS, *R.* **35**, 141). — F: 96,5° (SWA.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 736,0 kcal/Mol (SWA., *C.* **1912** II, 1964; *R.* **32**, 74; SWIETOSLAWSKI, BOBIŃSKA, *J. Chim. phys.* **24**, 546). Löst sich in Alkohol bei 15° zu ca. 9% (SWA., *R.* **35**, 143). — Liefert beim Diazotieren und Zersetzen der mit Chlorwasserstoff gesättigten Diazolösung mit Kupfer 6-Fluor-3-chlor-1-nitro-benzol und 4-Chlor-2-nitro-phenol (SWA., *R.* **35**, 133).

[Formel: Benzolring mit NH_2, $\cdot NO_2$, F]

Essigsäure-[4-fluor-3-nitro-anilid], 4-Fluor-3-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2F = O_2N\cdot C_6H_3F\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. F: 138,5° (SWARTS, *R.* **35**, 143). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 934,7 kcal/Mol (SWARTS, *C.* **1912** II, 1964; *R.* **32**, 75; SWIETOSLAWSKI, BOBIŃSKA, *J. Chim. phys.* **24**, 547). Löst sich in Alkohol bei 15° zu ca. 6,7% (SWA.).

6-Fluor-3-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2F$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Fluor-1.3-dinitro-benzol mit Zinnchlorür in alkoh. Lösung (SWARTS, *R.* **35**, 142; vgl. *C.* **1913** II, 760). — Gelbe Nadeln. F: 101,5°. Löst sich in siedendem Wasser zu 0,7%, in Alkohol bei 15° zu 10%.

[Formel: Benzolring mit NH_2, F·, $\cdot NO_2$]

Essigsäure-[6-fluor-3-nitro-anilid], 6-Fluor-3-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2F = O_2N\cdot C_6H_3F\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 6-Fluor-3-nitro-anilin mit Acetanhydrid und Eisessig (SWARTS, *R.* **35**, 143). — Krystalle (aus Benzol). F: 178,4°. Löst sich in Alkohol bei 15° zu ca. 1%; fast unlöslich in Wasser und in kaltem Benzol. — Färbt sich am Licht rasch braun.

N.N-Diäthyl-3-chlor-2-nitro-anilin, 3-Chlor-2-nitro-diäthylanilin $C_{10}H_{13}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dichlor-1-nitro-benzol und Diäthylamin in Methanol bei 150° im Einschlußrohr (HOLLEMAN, DE MOOY, *R.* **35**, 32); Kinetik dieser Reaktion bei 85° und 110°: H., DE M., *R.* **35**, 37. — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 44°.

[Formel: Benzolring mit $N(C_2H_5)_2$, $\cdot NO_2$, $\cdot Cl$]

4-Chlor-2-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel *(S. 729)*. *B.* Neben überwiegenden Mengen 4-Chlor-3-nitro-anilin bei der Nitrierung von 4-Chlor-anilin mit Salpeterschwefelsäure bei —20° (LOBRY DE BRUYN, *R.* **36**, 153). Durch Eintragen von 4-Chlor-acetanilid in 5 Tle. Salpetersäure (D: 1,5) bei —10° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit etwas konz. Schwefelsäure auf 100° (HOLLEMAN, *R.* **34**, 207). Aus 6-Fluor-3-chlor-1-nitro-benzol durch Einw. von alkoh. Ammoniak (SWARTS, *R.* **35**, 137). Zur Bildung aus 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol und alkoh. Ammoniak vgl. H.; GREEN, ROWE, *Soc.* **103**, 899; L. DE B., *R.* **36**, 127. — F: 116,5° (G., R.), 116,2° (Sw.), 116° (H.); E: 115,7° (L. DE B.). Thermische Analyse des Systems mit 4-Chlor-3-nitro-anilin: L. DE B., *R.* **36**, 130. Bildet mit 4-Chlor-acetanilid ein bei 104,3° schmelzendes Eutektikum (L. DE B.). — Liefert in alkal. Lösung mit Natriumhypochlorit 5-Chlor-benzfuroxan (Syst. No. 4624) (G., R.). Einw. von Formaldehyd: BASF,

[Formel: Benzolring mit NH_2, $\cdot NO_2$, Cl]

D.R.P. 220630; *C.* **1910** I, 1473; *Frdl.* **10**, 946. — Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 236595, 256999; *C.* **1911** II, 322; **1913** I, 1077; *Frdl.* **10**, 936; **11**, 462.

N.N-Diäthyl-4-chlor-2-nitro-anilin, 4-Chlor-2-nitro-diäthylanilin $C_{10}H_{13}O_2N_2Cl$ = $O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol und Diäthylamin in Methanol bei 150° im Einschlußrohr (HOLLEMAN, DE MOOY, *R.* **35**, 30); Kinetik dieser Reaktion bei 85° und 110°: H., DE M., *R.* **35**, 33. — Rote Nadeln. F: 32°.

Essigsäure-[4-chlor-2-nitro-anilid], 4-Chlor-2-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Cl$ = $O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 730)*. *B.* Entsteht als einziges Reaktionsprodukt bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf 4-Chlor-acetanilid bei —10° (HOLLEMAN, *R.* **34**, 207; LOBRY DE BRUYN, *R.* **36**, 133). — F: 103° (L. DE B., *R.* **36**, 128).

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-[4-chlor-2-nitro-anilid] $C_{17}H_{11}O_4N_2Cl$ = $O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Man fügt Phosphortrichlorid zu einer auf 70° erwärmten Suspension von 4-Chlor-2-nitro-anilin und 3-Oxy-naphthoesäure-(2) in Xylol (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 264527; *C.* **1913** II, 1262; *Frdl.* **12**, 910). — Gelbe Blättchen (aus Xylol). F: 221—222°. Löslich in Natronlauge mit bräunlichgelber Farbe.

5-Chlor-2-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel *(S. 730)*. *B.* Neben 3-Chlor-4-nitro-anilin bei der Nitrierung von 3-Chlor-anilin mit Salpeterschwefelsäure bei —30° (LOBRY DE BRUYN, *R.* **36**, 158). {Durch Erhitzen von 2.4-Dichlor-1-nitro-benzol mit alkoh. Ammoniak ... (KÖRNER, *G.* **4**, 376; *J.* **1875**, 351}; L. DE B., *R.* **36**, 148). Durch Kochen von 4-Chlor-1.2-dinitro-benzol mit methylalkoholischem Ammoniak; Kinetik dieser Reaktion bei 25°: HOLLEMAN, TER WEEL, *R.* **35**, 51, 58. — E: 126,5° (L. DE B.). Thermische Analyse des Systems mit 3-Chlor-4-nitro-anilin: L. DE B. — Liefert mit Natriumhypochlorit in alkal. Lösung 5-Chlor-benzfuroxan (Syst. No. 4624) (GREEN, ROWE, *Soc.* **103**, 899). — Überführung in einen gelben Wollfarbstoff durch Kondensation mit Benzaldehyd-sulfonsäure-(3): BASF, D.R.P. 289111; *C.* **1916** I, 198; *Frdl.* **12**, 308.

NH_2 · NO_2 · Cl

N.N-Diäthyl-5-chlor-2-nitro-anilin, 5-Chlor-2-nitro-diäthylanilin $C_{10}H_{13}O_2N_2Cl$ = $O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-1-nitro-benzol und Diäthylamin in Methanol bei 150° im Einschlußrohr (HOLLEMAN, DE MOOY, *R.* **35**, 30); Kinetik dieser Reaktion bei 85° und 110°: H., DE M., *R.* **35**, 33. — Rotbraune Nadeln. F: 30,5°.

Essigsäure-[5-chlor-2-nitro-anilid], 5-Chlor-2-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Cl$ = $O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 731)*. *B.* Neben 3-Chlor-4-nitro-acetanilid beim Nitrieren von 3-Chlor-acetanilid mit Salpeterschwefelsäure (LOBRY DE BRUYN, *R.* **36**, 147; vgl. BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **182**, 105; Ж. **9**, 108). — F: 119°; E: 117,4° (L. DE B.). Leicht löslich in Benzol (L. DE B.). Thermische Analyse des Systems mit 3-Chlor-4-nitro-acetanilid: L. DE B. — Färbt sich beim Aufbewahren auch im Vakuum dunkel (L. DE B.).

6-Chlor-2-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2.3-Dichlor-1-nitro-benzol mit alkoh. Ammoniak auf 180° (LOBRY DE BRUYN, *R.* **36**, 138). Durch Kochen von 3-Chlor-1.2-dinitro-benzol mit methylalkoholischem Ammoniak; Kinetik dieser Reaktion bei 25°: HOLLEMAN, TER WEEL, *R.* **35**, 51, 59. — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 76° (L. DE B.). — Gibt beim Diazotieren in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung und Erhitzen der Diazolösung 3-Chlor-1-nitro-benzol (L. DE B.).

NH_2 Cl · · NO_2

N.N-Diäthyl-6-chlor-2-nitro-anilin, 6-Chlor-2-nitro-diäthylanilin $C_{10}H_{13}O_2N_2Cl$ = $O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-1-nitro-benzol und Diäthylamin in Methanol bei 150° im Einschlußrohr (HOLLEMAN, DE MOOY, *R.* **35**, 31); Kinetik dieser Reaktion bei 85° und 110°: H., DE M., *R.* **35**, 35. — Gelbe Krystalle. F: 9°.

Essigsäure-[6-chlor-2-nitro-anilid], 6-Chlor-2-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Cl$ = $O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-2-nitro-anilin und der theoretischen Menge Acetanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (LOBRY DE BRUYN, *R.* **36**, 138). Neben 2-Chlor-4-nitro-acetanilid beim Nitrieren von 2-Chlor-acetanilid mit Salpetersäure (D: 1,5) bei —10° (L. DE B., *R.* **36**, 139). — Krystalle. F: 194°; E: 192,2°. Thermische Analyse des Systems mit 2-Chlor-4-nitro-acetanilid: L. DE B., *R.* **36**, 140.

N.N-Diacetyl-6-chlor-2-nitro-anilin, N-[6-Chlor-2-nitro-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_9O_4N_2Cl$ = $O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Chlor-2-nitro-anilin und überschüssigem Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (LOBRY DE BRUYN, *R.* **36**, 138). — F: 90°. — Geht bei Behandlung mit Natronlauge in 6-Chlor-2-nitro-acetanilid über.

4-Chlor-3-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel *(S. 731)*. *B.* Neben 6-Chlor-3-nitro-anilin bei der elektrolytischen Reduktion von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in alkal. oder saurer Lösung (BRAND, EISENMENGER, *J. pr.* [2] **87**, 495, 500). Zur Bildung durch Nitrierung von 4-Chlor-anilin (CLAUS, STIEBEL, *B.* **20**, 1380; CHATTAWAY, ORTON, EVANS, *B.* **33**, 3062) vgl. LOBRY DE BRUYN, *R.* **36**, 128, 153. — F: 103° (B., EI.); E: 102,7° (L. DE B.). Thermische Analyse des Systems mit 4-Chlor-2-nitro-anilin (Eutektikum bei 73,6° und ca. 55% 4-Chlor-3-nitro-anilin): L. DE B., *R.* **36**, 130.

Essigsäure-[4-chlor-3-nitro-anilid], 4-Chlor-3-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Cl$ = $O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 732)*. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-anilin und Acetanhydrid in siedendem Benzol (LOBRY DE BRUYN, *R.* **36**, 128). — F: 151,5°.

6-Chlor-3-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel *(S. 732)*. *B.* Neben 4-Chlor-3-nitro-anilin bei der elektrolytischen Reduktion von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in alkal. oder saurer Lösung (BRAND, EISENMENGER, *J. pr.* [2] **87**, 495, 500). Zur Bildung durch Nitrierung von 2-Chlor-anilin in schwefelsaurer Lösung (CHATTAWAY, ORTON, EVANS, *B.* **33**, 3062) vgl. LOBRY DE BRUYN, *R.* **36**, 136, 155. — F: 121°; E: 118,5° (L. DE B.); F: 117° (B., EI.). Thermische Analyse des Systems mit 2-Chlor-4-nitro-anilin: L. DE B., *R.* **36**, 156.

Essigsäure-[6-chlor-3-nitro-anilid], 6-Chlor-3-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Cl$ = $O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 732)*. Hellbraune Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 156° (LOBRY DE BRUYN, *R.* **36**, 137). Bildet mit 2-Chlor-4-nitro-acetanilid ein bei 103,5° schmelzendes Eutektikum (L. DE B., *R.* **36**, 143).

2-Chlor-4-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel *(S. 732)*. *B.* Zur Bildung durch Chlorierung von 4-Nitro-anilin (CASSELLA & Co., D.R.P. 109189; *C.* **1900** II, 360; *Frdl.* **5**, 69; FLÜRSCHEIM, *Soc.* **93**, 1773) vgl. KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** I, 823; **23** I, 283 Anm. {Bei zweitägigem Erhitzen von 3.4-Dichlor-1-nitro-benzol mit alkoh. Ammoniak ... (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **182**, 108; Ж. **9**, 110}; K., C., *R. A. L.* [5] **22** I, 824; LOBRY DE BRUYN, *R.* **36**, 135). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 2-Chlor-1.4-dinitro-benzol mit alkoh. Ammoniak auf 100° (K., C., *R. A. L.* [5] **23** I, 284). — Über die Existenz verschiedener Krystall-Modifikationen vgl. SCHAUM, SCHAELING, KLAUSING, *A.* **411**, 193. F: 104,5° (K., C., *R. A. L.* [5] **22** I, 824); E: 107,4° (L. DE B., *R.* **36**, 155). Thermische Analyse des Systems mit 6-Chlor-3-nitro-anilin (Eutektikum bei 77,2°): L. DE B. — Anwendung zur Darstellung eines Azofarbstoffs: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 256999; *C.* **1913** I, 1077; *Frdl.* **11**, 462.

N.N-Diäthyl-2-chlor-4-nitro-anilin, 2-Chlor-4-nitro-diäthylanilin $C_{10}H_{13}O_2N_2Cl$ = $O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 3.4-Dichlor-1-nitro-benzol und Diäthylamin in Methanol bei 150° im Einschlußrohr (HOLLEMAN, DE MOOY, *R.* **35**, 31); Kinetik dieser Reaktion bei 85° und 110°: H., DE M., *R.* **35**, 34. — Gelbe Krystalle. E: 8,2°.

N-[2-Chlor-benzal]-2-chlor-4-nitro-anilin, 2-Chlor-benzaldehyd-[2-chlor-4-nitro-anil] $C_{13}H_8O_2N_2Cl_2$ = $O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 2-Chlor-benzaldehyd und 2-Chlor-4-nitro-anilin auf dem Wasserbad (F. MAYER, LEVIS, *B.* **52**, 1647). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol). F: 155—156°.

Essigsäure-[2-chlor-4-nitro-anilid], 2-Chlor-4-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Cl$ = $O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 733)*. *B.* Neben 6-Chlor-3-nitro-acetanilid bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf 2-Chlor-acetanilid bei —10° (LOBRY DE BRUYN, *R.* **36**, 139). Aus 2-Chlor-4-nitro-anilin und der berechneten Menge Acetanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (L. DE B., *R.* **36**, 136). — F: 143°; E: 141,9° (L. DE B.); F: 139° (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** I, 824). Thermische Analyse der Systeme mit 6-Chlor-2-nitro-acetanilid (Eutektikum bei 127,5° und ca. 77% 2-Chlor-4-nitro-acetanilid) und mit 6-Chlor-3-nitro-acetanilid (Eutektikum bei 103,5°): L. DE B., *R.* **36**, 140, 143.

3-Chlor-4-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel *(S. 733)*. *B.* Neben 5-Chlor-2-nitro-anilin beim Nitrieren von 3-Chlor-anilin mit Salpeterschwefelsäure bei —30° (LOBRY DE BRUYN, *R.* **36**, 158). — E: 158,4°. Thermische Analyse des Systems mit 5-Chlor-2-nitro-anilin (Eutektikum bei 104,9°): L. DE B.

Essigsäure-[3-chlor-4-nitro-anilid], 3-Chlor-4-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Cl$ = $O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 733)*. *B.* Zur Bildung durch Nitrieren von 3-Chlor-acetanilid vgl. LOBRY DE BRUYN, *R.* **36**, 147. — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145°; E: 144°. Thermische Analyse des Systems mit 5-Chlor-2-nitro-acetanilid (Eutektikum bei ca. 98° und ca. 62% 5-Chlor-2-nitro-acetanilid): L. DE B., *R.* **36**, 149.

4.6 - Dichlor - 2 - nitro - anilin $C_6H_4O_2N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 734)*. *B.* Aus 2-Nitro-anilin durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 140—150° und Chlorieren der entstandenen Sulfonsäure in wäßr. Lösung (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* **41**, 2036). — Addiert bei —75° 3 Mol Chlorwasserstoff (v. KORCZYŃSKI, *B.* **48**, 1823).

NH_2; Cl; NO_2; Cl

2.6 - Dichlor - 4 - nitro - anilin $C_6H_4O_2N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 735)*. *B.* Zur Bildung beim Chlorieren von 4-Nitro-anilin in salzsaurer Lösung (KÖRNER, *G.* **4**, 376; *J.* **1875**, 323) vgl. K., CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** I, 823. {Beim Einleiten von Chlor .... (FLÜRSCHEIM, *Soc.* **93**, 1774}; WILLSTÄTTER, SCHUDEL, *B.* **51**, 784). Aus 4-Nitro-anilin durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 140—150° und Chlorieren der entstandenen Sulfonsäure in wäßr. Lösung (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* **41**, 2036). Aus 2.6-Dichlor-1.4-dinitro-benzol und alkoh. Ammoniak in der Kälte (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** II, 632). — F: 195° (K., C., *R. A. L.* [5] **22** I, 826). Sehr wenig löslich in Mineralsäuren (K., C.). Addiert bei —75° 3 Mol Chlorwasserstoff (v. KORCZYŃSKI, *B.* **48**, 1823).

NH_2; Cl; Cl; NO_2

Essigsäure - [2.6 - dichlor - 4 - nitro - anilid], 2.6 - Dichlor - 4 - nitro - acetanilid $C_8H_6O_3N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 736)*. *B.* Neben N.N-Diacetyl-2.6-dichlor-4-nitro-anilin aus 2.6-Dichlor-4-nitro-anilin und Acetanhydrid in Gegenwart von etwas Phosphoroxychlorid (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** I, 826). — F: 215°.

N.N-Diacetyl-2.6-dichlor-4-nitro-anilin, N-[2.6-Dichlor-4-nitro-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_8O_4N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ *(S. 736)*. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Monoklin prismatisch (ARTINI, *Z. Kr.* **55**, 288; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 247). F: 142,5° (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** I, 826). D: 1,565 (A.).

4-Brom-2-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel *(S. 737)*. *B.* Aus 2-Nitro-anilin und 1 Mol Brom in kaltem Eisessig (FUCHS, *M.* **36**, 139). {Beim Erhitzen von 2.5-Dibrom-1-nitro-benzol mit alkoh. Ammoniak ... *J.* **1875**, 347}; HOLLEMAN, *R.* **34**, 206). — F: 111° (H.), 111—112° (F.).

NH_2; NO_2; Br

N.N-Dimethyl-4-brom-2-nitro-anilin, 4-Brom-2-nitro-dimethylanilin $C_8H_9O_2N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot N(CH_3)_2$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw.* *(S. 738)* als N.N-Dimethyl-4-brom-3-nitro-anilin beschriebenen Verbindung zu (FORSTER, COULSON, *Soc.* **121**, 1995 Anm.; CLEMO, SMITH, *Soc.* **1928**, 2420; vgl. a. PINNOW, *B.* **31**, 2982).

4-Brom-3-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel *(S. 738)*. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von 1 Mol Brom auf 3-Nitro-anilin in Eisessig in der Kälte (FUCHS, *M.* **36**, 139). — F: 131°. — Liefert bei weiterer Einw. von 1 Mol Brom in kaltem Eisessig 4.6-Dibrom-3-nitro-anilin.

NH_2; NO_2; Br

N.N-Dimethyl-4-brom-3-nitro-anilin, 4-Brom-3-nitro-dimethylanilin $C_8H_9O_2N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot N(CH_3)_2$. Die im *Hptw.* *(S. 738)* unter dieser Formel aufgeführte Verbindung von KOCH (*B.* **20**, 2460) ist als N.N-Dimethyl-4-brom-2-nitro-anilin erkannt worden (FORSTER, COULSON, *Soc.* **121**, 1995 Anm.; vgl. CLEMO, SMITH, *Soc.* **1928**, 2420; vgl. a. PINNOW, *B.* **31**, 2982). — *B.* N.N-Dimethyl-4-brom-3-nitro-anilin entsteht aus N.N-Dimethyl-3-nitro-anilin und Brom in Schwefelkohlenstoff (EPHRAIM, HOCHULI, *B.* **48**, 630; vgl. F., COU.). — Orangefarbene Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 94° (E., H.). — Bildet mit Chlorwasserstoff ein beständiges Monohydrochlorid (E., H.).

2-Brom-4-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH_2$ *(S. 739)*. *B.* Aus 4-Nitro-anilin und 1 Mol Brom in Eisessig auf dem Wasserbad (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **23** I, 285).

Essigsäure- [2 - brom - 4 - nitro - anilid], 2-Brom-4-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 739)*. F: 132° (CONTARDI, Priv.-Mitt.).

N.N - Diacetyl- 2 - brom - 4 - nitro - anilin, N-[2-Brom-4-nitro-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_9O_4N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. F: 118° (C., Priv.-Mitt.).

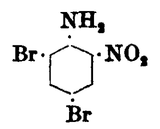
6-Chlor-2-brom-4-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2ClBr$, s. nebenstehende Formel *(S. 740)*. *B.* Durch Bromierung von 2-Chlor-4-nitro-anilin (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** I, 833). Aus 6-Chlor-2-brom-1.4-dinitro-benzol und alkoh. Ammoniak in der Kälte (K., C., *R. A. L.* [5] **22** II, 633). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 177,4°.

NH_2; Cl; Br; NO_2

Essigsäure-[6-chlor-2-brom-4-nitro-anilid], 6-Chlor-2-brom-4-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2ClBr = O_2N \cdot C_6H_2ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 741)*. *B.* Neben N.N-Diacetyl-6-chlor-2-brom-4-nitro-anilin aus 6-Chlor-2-brom-4-nitro-anilin und Acetanhydrid in Gegenwart von etwas Phosphoroxychlorid (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** I, 833). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 224°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

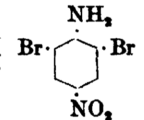
N.N-Diacetyl-6-chlor-2-brom-4-nitro-anilin, N-[6-Chlor-2-brom-4-nitro-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_8O_4N_2ClBr = O_2N \cdot C_6H_2ClBr \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ *(S. 741)*. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Monoklin prismatisch (ARTINI, *Z. Kr.* **55**, 288; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 247). F: 139° (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** I, 833). D: 1,749 (A.).

4.6-Dibrom-2-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 741)*. *B.* Aus 3.5-Dibrom-1.2-dinitro-benzol und alkoh. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** II, 627). Aus 5-Brom-3-nitro-4-amino-benzaldehyd durch Einw. von überschüssigem Bromwasser (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 1964). — Addiert bei —75° 4 Mol Chlorwasserstoff (v. KORCZYŃSKI, *B.* **43**, 1823).



4.6-Dibrom-3-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH_2$ *(S. 742)*. *B.* Aus 4-Brom-3-nitro-anilin und 1 Mol Brom in kaltem Eisessig (FUCHS, *M.* **36**, 139). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 114—115°.

2.6-Dibrom-4-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 743)*. *B.* Aus 2.6-Dibrom-1.4-dinitro-benzol und alkoh. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** II, 632). — F: 202,5° (K., C., *R. A. L.* [5] **22** I, 829). Addiert bei —75° 3 Mol Chlorwasserstoff (v. KORCZYŃSKI, *B.* **43**, 1823).

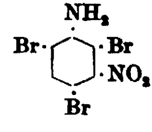


Essigsäure-[2.6-dibrom-4-nitro-anilid], 2.6-Dibrom-4-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 743)*. *B.* Neben N.N-Diacetyl-2.6-dibrom-4-nitro-anilin aus 2.6-Dibrom-4-nitro-anilin und Acetanhydrid in Gegenwart von etwas Phosphoroxychlorid (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** I, 829). — Fast farblose Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 232°.

N.N-Diacetyl-2.6-dibrom-4-nitro-anilin, N-[2.6-Dibrom-4-nitro-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_8O_4N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ *(S. 743)*. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Triklin pinakoidal (ARTINI, *Z. Kr.* **55**, 289; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 248). F: 136° (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** I, 829). D: 1,939 (A.).

N.N-Dimethyl-3.4-dibrom-x-nitro-anilin, 3.4-Dibrom-x-nitro-dimethylanilin $C_8H_8O_2N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-3.4-dibrom-anilin und Natriumnitrit in salzsaurer Lösung, neben anderen Verbindungen (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **52**, 291). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 131°.

2.4.6-Tribrom-3-nitro-anilin $C_6H_3O_2N_2Br_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 745)*. *B.* {Aus 3-Nitro-anilin in Salzsäure mit Bromdampf (KÖRNER, *G.* **4**, 348; *J.* **1875**, 347}; JACKSON, JONES, *Am.* **49**, 48). Aus 3-Nitro-anilin und Brom in Eisessig in der Kälte (FUCHS, *M.* **36**, 133). {Die Acetylverbindung entsteht ... REMMERS, *B.* 7, 351; ORTON, *Soc.* **81**, 502}; J., J., *Am.* **49**, 49). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 102,5° (F.), 101,5° (J., J.). — Wird durch siedendes Anilin nicht verändert (J., J.).



Essigsäure-[2.4.6-tribrom-3-nitro-anilid], 2.4.6-Tribrom-3-nitro-acetanilid $C_8H_5O_3N_2Br_3 = O_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 745)*. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-3-nitro-anilin und 1 Mol Acetylchlorid in Eisessig (JACKSON, JONES, *Am.* **49**, 50). Aus N.N-Diacetyl-2.4.6-tribrom-3-nitro-anilin beim Erwärmen mit verd. Natronlauge (J., J.). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig), Nadeln (aus Benzol). F: 208—209°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aceton, unlöslich in kaltem Äther, Ligroin und Wasser. — Ist sehr beständig gegen Alkalien. Gibt bei der Einw. von Salpetersäure Bromanil.

N.N-Diacetyl-2.4.6-tribrom-3-nitro-anilin, N-[2.4.6-Tribrom-3-nitro-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_7O_4N_2Br_3 = O_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ *(S. 745)*. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-3-nitro-anilin und 2 Tln. Acetylchlorid in Gegenwart von etwas Natriumacetat in siedendem Eisessig (JACKSON, JONES, *Am.* **49**, 49). — Krystalle (aus Alkohol). F: 168—169°. Löslich in Aceton, schwer löslich in kaltem Chloroform, Benzol, Eisessig und Alkohol, fast unlöslich in Ligroin und Wasser.

4-Jod-2-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2I$, s. nebenstehende Formel *(S. 745)*. *B.* Aus 4-Jod-2-nitro-acetanilid beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° im Einschlußrohr (BRENANS, *C. r.* **157**, 1158; *Bl.* [4] **15**, 92). {Man behandelt das Kaliumsalz der 3-Nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) . . . (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **15** II, 579}; B., *Bl.* [4] **15**, 381). — F: 123° (B., *C. r.* **158**, 717; *Bl.* [4] **15**, 381).

NH_2 · NO_2 · I

Essigsäure-[4-jod-2-nitro-anilid], 4-Jod-2-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2I = O_2N\cdot C_6H_3I\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Nitrierung von 4-Jod-acetanilid mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig-Lösung bei 60—70° (BRENANS, *C. r.* **157**, 1156, 1157; *Bl.* [4] **15**, 90, 92). Durch Erhitzen von 4-Jod-2-nitro-anilin mit Acetanhydrid und Eisessig auf 130° im Einschlußrohr (B., *Bl.* [4] **15**, 92, 381). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol oder aus Chloroform + Petroläther). F: 112°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Äther und Benzol, schwerer in Alkohol und Petroläther.

2-Jod-4-nitro-anilin $C_6H_5O_2N_2I$, s. nebenstehende Formel *(S. 746)*. *B.* Zur Bildung durch Einw. von Chlorjod auf 4-Nitro-anilin (MICHAEL, NORTON, *B.* **11**, 113; WILLGERODT, ARNOLD, *B.* **34**, 3344) vgl. KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** I, 824. Aus 4-Nitro-anilin beim Erwärmen mit Jod und Natriumpersulfat in konz. Salzsäure (ELBS, VOLK, *J. pr.* [2] **99**, 273). Aus 4-Nitro-1-amino-benzol-arsinsäure-(2) beim Kochen mit verd. Jodwasserstoffsäure (BENDA, *B.* **44**, 3295). — Ist dimorph; die stabile Form bildet gelbrote Prismen, die labile Form krystallisiert aus Benzol unterhalb 17° in goldgelben Blättchen (K., C., *R. A. L.* [5] **22** I, 825). F: 109° (K., C.), 105° (E., V.).

NH_2 · I · NO_2

Essigsäure-[2-jod-4-nitro-anilid], 2-Jod-4-nitro-acetanilid $C_8H_7O_3N_2I = O_2N\cdot C_6H_3I\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(vgl. S. 746)*. *B.* Aus 2-Jod-4-nitro-anilin und Essigsäureanhydrid (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** I, 825; ELBS, VOLK, *J. pr.* [2] **99**, 273). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Essigsäure). F: 139° (CONTARDI, Priv.-Mitt.), 128—130° (E., V.).

N.N-Diacetyl-2-jod-4-nitro-anilin, N-[2-Jod-4-nitro-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_9O_4N_2I = O_2N\cdot C_6H_3I\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. Nadeln. Leichter löslich als das Monoacetylderivat (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** I, 825).

6-Chlor-2-jod-4-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2ClI$, s. nebenstehende Formel *(S. 746)*. *B.* Aus 2-Chlor-4-nitro-anilin und Chlorjod in essigsaurer Lösung (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** I, 835). {Beim Einleiten von Chlor . . . (WILLGERODT, *J. pr.* [2] **59**, 203}; K., C., *R. A. L.* [5] **22** II, 634). Aus 6-Chlor-2-jod-1.4-dinitro-benzol und alkoh. Ammoniak in der Kälte (K., C., *R. A. L.* [5] **22** II, 634). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 195°.

NH_2 · Cl · I · NO_2

Essigsäure-[6-chlor-2-jod-4-nitro-anilid], 6-Chlor-2-jod-4-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2ClI = O_2N\cdot C_6H_2ClI\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben N.N-Diacetyl-6-chlor-2-jod-4-nitro-anilin beim Kochen von 6-Chlor-2-jod-4-nitro-anilin mit Acetanhydrid in Gegenwart von etwas Phosphoroxychlorid (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** I, 835). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 207°.

N.N-Diacetyl-6-chlor-2-jod-4-nitro-anilin, N-[6-Chlor-2-jod-4-nitro-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_8O_4N_2ClI = O_2N\cdot C_6H_2ClI\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Pseudomonoklin (ARTINI, *Z. Kr.* **55**, 289; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 249). F: 113° (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** I, 835). D: 1,913 (A.).

6-Brom-2-jod-4-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2BrI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Jod-4-nitro-anilin und Brom (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** II, 634) oder aus 2-Brom-4-nitro-anilin und Chlorjod (K., C., *R. A. L.* [5] **22** I, 836) in essigsaurer Lösung. Aus 6-Brom-2-jod-1.4-dinitro-benzol und alkoh. Ammoniak in der Kälte (K., C., *R. A.L.* [5] **22** II, 634). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 221°.

NH_2 · Br · I · NO_2

Essigsäure-[6-brom-2-jod-4-nitro-anilid], 6-Brom-2-jod-4-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2BrI = O_2N\cdot C_6H_2BrI\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben N.N-Diacetyl-6-brom-2-jod-4-nitro-anilin aus 6-Brom-2-jod-4-nitro-anilin und Acetanhydrid in Gegenwart von etwas Phosphoroxychlorid (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** I, 836). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 226°.

N.N-Diacetyl-6-brom-2-jod-4-nitro-anilin, N-[6-Brom-2-jod-4-nitro-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_8O_4N_2BrI = O_2N\cdot C_6H_2BrI\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Triklin pinakoidal (ARTINI, *Z. Kr.* **55**, 290; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 249). F: 134° (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** I, 836). D: 2,112 (A.).

4.6-Dijod-2-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2I_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 746)*. *B.* {Man behandelt das Kaliumsalz der 3-Nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) ... (Körner, Contardi, *R. A. L.* [5] 15 II, 578}; Brenans, *Bl.* [4] 15, 381). Durch Erwärmen von 2-Nitro-anilin mit Jod und Natriumpersulfat in konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (Elbs, Volk, *J. pr.* [2] 99, 273).

NH_2; I· ·NO_2; I

2.6-Dijod-4-nitro-anilin $C_6H_4O_2N_2I_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 747)*. *B.* Zur Bildung durch Einw. von Chlorjod auf 4-Nitro-anilin (Michael, Norton, *B.* 11, 112; Willgerodt, Arnold, *B.* 34, 3344) vgl. Körner, Contardi, *R. A. L.* [5] 22 I, 824, 831. Neben 6-Jod-4-nitro-anilin-sulfonsäure-(2) bei der Einw. von Chlorjod auf 4-Nitro-anilin-sulfonsäure-(2) in verd. Salzsäure (Boyle, *Soc.* 99, 330). Aus 2.6-Dijod-1.4-dinitro-benzol und alkoh. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (Körner, Contardi, *R. A. L.* [5] 22 II, 633). — *Darst.* aus 4-Nitro-anilin und Chlorjod in Eisessig: Organic Syntheses 12 [New York 1932], S. 28. — Goldgelbe Blättchen oder Nadeln (aus Benzol). F: 245° (K., C.), 244° (B.).

NH_2; I· ·I; NO_2

Essigsäure-[2.6-dijod-4-nitro-anilid], 2.6-Dijod-4-nitro-acetanilid $C_8H_6O_3N_2I_2$ = $O_2N\cdot C_6H_2I_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben N.N-Diacetyl-2.6-dijod-4-nitro-anilin aus 2.6-Dijod-4-nitro-anilin und Acetanhydrid in Gegenwart von etwas Phosphoroxychlorid (Körner, Contardi, *R. A. L.* [5] 22 I, 831). — Schwach gelbliche Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 249°.

N.N-Diacetyl-2.6-dijod-4-nitro-anilin, N-[2.6-Dijod-4-nitro-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_8O_4N_2I_2$ = $O_2N\cdot C_6H_2I_2\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Neben wenig 2.6-Dijod-4-nitro-acetanilid aus 2.6-Dijod-4-nitro-anilin und Acetanhydrid bei Abwesenheit von Phosphoroxychlorid (Körner, Contardi, *R. A. L.* [5] 22 I, 831). — Triklin pinakoidal (Artini, *Z. Kr.* 55, 291; *Groth, Ch. Kr.* 4, 250). F: 171° (K., C.). D: 2,29 (A.).

2.4-Dinitro-anilin $C_6H_5O_4N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 747)*. *B.* {Aus 1.2.4-Trinitro-benzol und alkoh. Ammoniak (Hepp, *A.* 215, 362}; vgl. a. Körner, Contardi, *R. A. L.* [5] 23 I, 635). Geschwindigkeit der Bildung aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und wäßr. Ammoniak bei 25°: Holleman, ter Weel, *R.* 35, 58. — F: 176° (unkorr.) (Benda, *B.* 45, 56 Anm. 4). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: Morgan, Moss, Porter, *Soc.* 107, 1308. Dichte und Viscosität von Lösungen in flüssigem Methylamin: Fitzgerald, *J. phys. Chem.* 16, 652. — 2.4-Dinitro-anilin addiert bei —75° 4 Mol Chlorwasserstoff (v. Korczyński, *B.* 43, 1823). — Beim Behandeln mit Natriumhypochlorit in wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge entsteht 6-Chlor-5-methoxy-benzfuroxan (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 4637); in wäßrig-alkoholischer Kalilauge erhält man den entsprechenden Äthyläther (Green, Rowe, *Soc.* 101, 2457). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Agfa, D.R.P. 217266; *C.* 1910 I, 395; *Frdl.* 9, 418; Bayer & Co., D.R.P. 230593; *C.* 1911 I, 523; *Frdl.* 10, 834; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 256999; *C.* 1913 I, 1077; *Frdl.* 11, 462; Morgan, Evens, *Soc.* 115, 1138; vgl. a. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 71, 72. — $KC_6H_4O_4N_3$. Purpurroter Niederschlag. Zersetzt sich sehr heftig beim Erhitzen (Gr., R., *Soc.* 103, 513). Wird durch Wasser zersetzt. — $C_6H_5O_4N_3 + HBr + AuBr_3$. Rötliche, krystalline Masse (Gutbier, Huber, *Z. anorg. Ch.* 85, 383).

NH_2; ·NO_2; NO_2

Cl· ; $CH_3\cdot O\cdot$; N; O; O; N

N-Methyl-2.4-dinitro-anilin $C_7H_7O_4N_3$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 749)*. *B.* Aus 1.2.4-Trinitro-benzol und Methylamin in Alkohol (Frankland, Challenger, Nicholls, *Soc.* 115, 162). Aus Dimethylanilin und Salpetersäure (D: 1,3) (van Romburgh, Jansen, *C.* 1911 I, 1412; vgl. Hantzsch, *B.* 43, 1674). Beim Kochen von N-Nitroso-N-methyl-2.4-dinitro-anilin mit Essigsäure (v. R., J.; vgl. a. Stoermer, *B.* 31, 2530). — Dichte und Brechungsindex einer Lösung in Pyridin: H., *B.* 43, 1681; vgl. v. R., J. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: H., *B.* 43, 1683; vgl. v. R., J.; Morgan, Moss, Porter, *Soc.* 107, 1307. — Gibt mit alkoh. Kalilauge ein amorphes, schwarzrotes Pulver (Busch, Kögel, *B.* 43, 1563).

N.N-Dimethyl-2.4-dinitro-anilin, 2.4-Dinitro-dimethylanilin $C_8H_9O_4N_3$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 749)*. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,3) auf Dimethylanilin in Gegenwart von Harnstoff (van Romburgh, Jansen, *C.* 1911 I, 1412). — Existiert in 2 Modifikationen (Schaum, Schaeling, Klausing, *A.* 411, 193). Dichte und Brechungsindex einer Lösung in Chloroform: Hantzsch, *B.* 43, 1681. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: H., *B.* 43, 1682, 1683; Morgan, Moss, Porter, *Soc.* 107, 1308. — Bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,3) und Natriumnitrit entsteht N-Nitroso-N-methyl-2.4-dinitro-anilin (v. R., J.). — $C_8H_9O_4N_3 + 2HCl$. Blaßgelbes Pulver. Dissoziationsdruck zwischen 0° und 80°: Ephraim, *B.* 47, 1834.

N-Äthyl-2.4-dinitro-anilin $C_8H_9O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_2H_5$ *(S. 750)*. *B.* Beim Kochen von N-Nitroso-N-äthyl-2.4-dinitro-anilin mit Essigsäure (VAN ROMBURGH, JANSEN, *C.* **1911** I, 1412; vgl. a. STOERMER, *B.* **31**, 2531). — F: 114°.

N.N-Diäthyl-2.4-dinitro-anilin, 2.4-Dinitro-diäthylanilin $C_{10}H_{13}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 750)*. Gelbe Krystalle. F: 80° (VAN ROMBURGH, *C.* **1910** I, 1242). Dichte und Brechungsindex einer Lösung in Chloroform: HANTZSCH, *B.* **43**, 1681. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: H., *B.* **43**, 1683. — Beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,3) und Natriumnitrit entsteht N-Nitroso-N-äthyl-2.4-dinitro-anilin (v. R., JANSEN, *C.* **1911** I, 1412). — Additionelle Verbindung mit N.N-Diäthyl-3.4-dinitro-anilin s. bei diesem, S. 366.

N-Propyl-2.4-dinitro-anilin $C_9H_{11}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ *(S. 750)*. *B.* Beim Kochen von N-Nitroso-N-propyl-2.4-dinitro-anilin mit Essigsäure (VAN ROMBURGH, JANSEN, *C.* **1911** I, 1412). — F: 97°.

N.N-Dipropyl-2.4-dinitro-anilin $C_{12}H_{17}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 750)*. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Dipropylamin (HANTZSCH, *B.* **43**, 1675). — Gelb. F: 41°. Die Lösungen sind gelb; Dichte und Brechungsindex einer Lösung in Chloroform: H. — Beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,3) und Natriumnitrit entsteht N-Nitroso-N-propyl-2.4-dinitro-anilin (VAN ROMBURGH, JANSEN, *C.* **1911** I, 1412).

N-Phenyl-2.4-dinitro-anilin, 2.4-Dinitro-diphenylamin $C_{12}H_9O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 751)*. *B.* Bei Einw. von 1 Mol 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol auf ca. 2 Mol Anilin bei 10—29° (HOFFMAN, DAME, *Am. Soc.* **41**, 1016). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: HANTZSCH, *B.* **43**, 1682. — Beim Erwärmen mit 53%iger Salpetersäure auf 40° bis 90° entsteht 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylamin (CARTER, *C.* **1913** II, 859; H., D.). — $C_{12}H_9O_4N_3 + CH_3\cdot OK$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-diphenylamin und methylalkoholischer Kalilauge (BUSCH, KÖGEL, *B.* **43**, 1562). Schwarze, violett schillernde Nadeln. Löslich in Alkohol und Aceton. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{12}H_9O_4N_3 + (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot OK$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. Schwarze, metallisch glänzende Nadeln. Zersetzt sich an der Luft (B., K.).

2.4.3'-Trinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_6N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 752)*. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und m-Nitranilin bei 180—190° (KYM, RINGER, *B.* **48**, 1681). — Grünlichgelbe Krystalle (aus Aceton oder Pyridin). F: 190°. — Beim Erwärmen mit Natriumsulfid in Alkohol + Aceton entsteht 4.3'-Dinitro-2-amino-diphenylamin.

2.4.4'-Trinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_6N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 752)*. *B.* Neben 4.4'-Dinitro-diphenylamin beim Kochen von N-Nitroso-4.4'-dinitro-diphenylamin mit Xylol (WIELAND, LECHER, *A.* **392**, 167). — Krystalle (aus Alkohol). F: 184°.

2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_8N_5 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$ *(S. 752)*. *B.* Aus 2.4-Dinitro-diphenylamin und 53%iger Salpetersäure bei 40—90° (CARTER, *C.* **1913** II, 859; HOFFMAN, DAME, *Am. Soc.* **41**, 1017). Aus N.N-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff bei Einw. von alkoh. Alkali (REUDLER, *R.* **33**, 53). Beim Nitrieren von Triphenylharnstoff mit absol. Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure unter starker Kühlung und Zersetzen des Reaktionsproduktes durch Wasser (R., *R.* **33**, 68). — Liefert beim Behandeln mit 93%iger Salpetersäure bei 40—90° (C.; H., D., *Am. Soc.* **41**, 1018) oder beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei 20—32° (H., D.) 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-diphenylamin.

N-Methyl-N-phenyl-2.4-dinitro-anilin, 2.4-Dinitro-N-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ *(S. 752)*. Ist bei —80° rein gelb, bei Zimmertemperatur orangerot, oberhalb 140° intensiv rot (HANTZSCH, *B.* **43**, 1675).

N-Äthyl-N-phenyl-2.4-dinitro-anilin, 2.4-Dinitro-N-äthyl-diphenylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$ *(S. 753)*. Über die Farbe der Krystalle bei verschiedenen Temperaturen vgl. HANTZSCH, *B.* **43**, 1675.

α-[Carbäthoxy-oxy]-ε-[2.4-dinitro-phenylimino]-α.γ-pentadien, Carbäthoxyderivat der Enolform des Glutacondialdehyd-mono-[2.4-dinitro-anils] $C_{14}H_{13}O_7N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid, Chlorameisensäureäthylester und Natriumäthylat-Lösung (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* **408**, 305 Anm.). — Gelbe Schuppen (aus Alkohol). F: ca. 170° (Zers.).

Essigsäure-[2.4-dinitro-anilid], 2.4-Dinitro-acetanilid $C_8H_7O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 754)*. *Darst.* Beim allmählichen Eintragen von 14 g Acetanilid in ein Gemisch von 42 cm³ Salpetersäure (D: 1,52) und 42 cm³ rauchender Schwefelsäure (D: 1,865) bei —8° bis —10° (BORSCHE, *B.* **50**, 1355). — F: 121°. — Gibt mit Natriumacetat und Acetamid bei 200° 2.4-Dinitro-anilin.

N.N-Diacetyl-2.4-dinitro-anilin, N-[2.4-Dinitro-phenyl]-diacetamid $C_{10}H_9O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$ *(S. 754)*. *B.* Beim Kochen von 2.4.2'.4'-Tetranitro-sulfanilid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (WOHL, KOCH, *B.* **43**, 3305).

Benzoesäure-[2.4-dinitro-anilid] $C_{13}H_9O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 754)*. *B.* Durch Erwärmen von 2.4-Dinitro-anilin mit Benzoylchlorid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure (REVERDIN, *Helv.* 1, 208). — F: 201—202°.

Oxalsäure-bis-[2.4-dinitro-anilid], N.N'-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-oxamid, 2.4.2'.4'-Tetranitro-oxanilid $C_{14}H_8O_{10}N_6 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ *(S. 755)*. *B.* Aus 2.4-Dinitro-anilin und Oxalylchlorid in siedendem Benzol (BORNWATER, *R.* 31, 118). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 306° (Zers.).

2.4-Dinitro-carbanilsäure-äthylester, 2.4-Dinitro-phenylurethan $C_9H_9O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 755)*. *B.* Durch Nitrieren von Triphenylharnstoff mit absol. Salpetersäure und Kochen des Reaktionsproduktes mit Alkohol (REUDLER, *R.* 33, 68). Beim Erwärmen von N'-Nitro-N-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff mit Alkohol (R., *R.* 33, 43). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 109—110° (R., *R.* 33, 44).

2.4-Dinitro-phenylharnstoff $C_7H_6O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Suspension von N'-Nitro-N-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff in Äther bei 0° (REUDLER, *R.* 33, 42). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Beginnt bei 176° zu schmelzen, zersetzt sich bei 200°. Löslich in Aceton und warmem Wasser, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther und Benzol, unlöslich in Äther.

N.N'-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff, 2.4.2'.4'-Tetranitro-symm.-diphenylharnstoff $C_{13}H_8O_9N_6 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ *(S. 755)*. *B.* {Bei der Einw. von konz. Salpetersäure ... (LOSANITSCH, *B.* 11, 1541}; vgl. a. REUDLER, *R.* 33, 57, 58). Aus 4.4'-Dinitro-symm.-diphenylharnstoff und absol. Salpetersäure unter Kühlung (R., *R.* 33, 63). — Beginnt bei 150° sich zu zersetzen, schmilzt bei 218° (Zers.). — Beim Behandeln mit wäßr. Ammoniak entsteht 2.4-Dinitro-anilin. Beim Kochen mit 10%iger Kalilauge erhält man 2.4-Dinitro-phenol. Durch Nitrieren mit absol. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur entsteht 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-symm.-diphenylharnstoff (R., *R.* 33, 59, 63).

N'-Nitro-N-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff $C_7H_5O_7N_5 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von absol. Salpetersäure auf Phenylharnstoff oder auf eine Lösung von Phenylharnstoff in konz. Schwefelsäure unter Kühlung (REUDLER, *R.* 33, 40, 44). Beim Nitrieren von 2-Nitro-phenyl-harnstoff oder 4-Nitro-phenylharnstoff (R., *R.* 33, 46, 47). — Blaßgelbe, bitter schmeckende Nadeln (aus Aceton). Zersetzt sich zwischen 142° und 157°. Leicht löslich in Aceton, sehr wenig in Äther, unlöslich in Petroläther und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser 2.4-Dinitro-anilin. Beim Einleiten von Ammoniak in die Suspension in Äther bei 0° entsteht 2.4-Dinitro-phenylharnstoff. Beim Erwärmen mit Alkohol erhält man 2.4-Dinitro-phenylurethan.

N.N-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff, 2.4.2'.4'-Tetranitro-asymm.-diphenylharnstoff $C_{13}H_8O_9N_6 = [(O_2N)_2C_6H_3]_2N \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Nitrieren von asymm.-Diphenylharnstoff mit 10 Tln. absol. Salpetersäure in konz. Schwefelsäure unter Kühlung (REUDLER, *R.* 33, 52). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 188—189° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, sehr wenig in Alkohol, Benzol und siedendem Wasser, unlöslich in Petroläther. — Wird durch alkoh. Alkali in 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylamin übergeführt.

2.4-Dinitro-anilinoessigsäure, N-[2.4-Dinitro-phenyl]-glycin $C_8H_7O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 756)*. *B.* Beim Kochen von Glycin mit 4-Chlor-1.3-dinitrobenzol, Natriumdicarbonat oder Kaliumdicarbonat und verd. Alkohol (ABDERHALDEN, BLUMBERG, *H.* 65, 319; WALDMANN, *J. pr.* [2] 91, 190). — Gelbe Krystalle (aus verd. Methanol). F: 205°; sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in kaltem Wasser (A., BL.). — Liefert bei Reduktion mit der berechneten Menge salzsaurer alkoholischer Zinnchlorür-Lösung die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4177) (W.). Bei Reduktion mit überschüssigem Zinn und konz. Salzsäure erhält man 7-Amino-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin (Syst. No. 3774) (W.).

N:N(:O)
·N:N(:O)·
$HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH$ $NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

N-[2.4-Dinitro-phenyl]-glycinäthylester $C_{10}H_{11}O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem Glykokolläthylester mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Natriumdicarbonat in Alkohol (ABDERHALDEN, BLUMBERG, *H.* 65, 320). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 144°; leicht löslich in kaltem Aceton, löslich in Eisessig, schwer in Methanol, sehr wenig löslich in Wasser (A., BL.). — Liefert bei Reduktion mit der berechneten Menge salzsaurer alkoholischer Zinnchlorür-Lösung die Verbindung der nebenstehenden

N:N(:O)
·N:N(:O)·
$C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH$ $NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$

Formel (Syst. No. 4177) (WALDMANN, *J. pr.* [2] **91**, 191). Bei Reduktion mit überschüssigem Zinn und konz. Salzsäure erhält man 7-Amino-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin (Syst. No. 3774) (W.).

Inakt. α-[2.4-Dinitro-anilino]-propionsäure, N-[2.4-Dinitro-phenyl]-dl-alanin $C_9H_9O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit dl-Alanin und Natriumdicarbonat in Alkohol (ABDERHALDEN, BLUMBERG, *H.* **65**, 320). — Goldgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 178°.

Inakt. α-[2.4-Dinitro-anilino]-isovaleriansäure, N-[2.4-Dinitro-phenyl]-dl-valin $C_{11}H_{13}O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit dl-Valin und Natriumdicarbonat in Alkohol (ABDERHALDEN, BLUMBERG, *H.* **65**, 320). — Goldgelbe Blättchen (aus verd. Methanol oder Essigsäure). F: 185°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, löslich in Eisessig, schwer löslich in Wasser.

Inakt. α-[2.4-Dinitro-anilino]-isocapronsäure, N-[2.4-Dinitro-phenyl]-dl-leucin $C_{12}H_{15}O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit dl-Leucin und Natriumdicarbonat in Alkohol (ABDERHALDEN, BLUMBERG, *H.* **65**, 321). — Gelbe Krystalle mit grünlichem Schimmer (aus verd. Alkohol). F: 203°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Eisessig, schwer löslich in Wasser.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-[2.4-dinitro-anilid] $C_{17}H_{11}O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Man erhitzt 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit 2.4-Dinitro-anilin und Phosphortrichlorid in Toluol (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 264527; *C.* **1913** II, 1262; *Frdl.* **12**, 910). — Gelbe Krystalle (aus Chlorbenzol). F: 256—257°. Die Lösung in Natronlauge ist rötlichbraun.

Opt.-akt. [2.4-Dinitro-anilino]-bernsteinsäure-β-monoamid, [2.4-Dinitro-phenyl]-l-asparagin $C_{10}H_{10}O_7N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit l-Asparagin und Natriumdicarbonat in Alkohol (ABDERHALDEN, BLUMBERG, *H.* **65**, 321). — Gelbe Krystalle (aus Essigsäure). F: 191—192°.

Diazomalonsäure-methylester-[2.4-dinitro-anilid] $C_{10}H_7O_7N_5 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C(:N:N)\cdot CO_2\cdot CH_3$ [1]). Zur Konstitution vgl. DIMROTH, *A.* **373**, 342, 364. — *B.* Durch Einw. von rauchender Salpetersäure auf Diazomalonsäure-methylester-anilid bei —5° (D., AICKELIN, *B.* **39**, 4391). Entsteht beim Ansäuern einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes des 5-Oxy-1-[2.4-dinitro-phenyl]-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylesters (Syst. No. 3939) mit verd. Salzsäure (D., *A.* **373**, 364). — Nadeln (aus Eisessig). F: 195°; leicht löslich in Chloroform und heißem Eisessig, schwer in Alkohol (D., AI.). — Verpufft in der Flamme (D., AI.). Liefert beim Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak auf 100° 5-Oxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester und 2.4-Dinitro-anilin (D., AI.; D.). Beim Behandeln mit Natriummethylat-Lösung erhält man das Natriumsalz des 5-Oxy-1-[2.4-dinitro-phenyl]-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylesters (D.).

[N-Nitro-iminodiessigsäure]-bis-[2.4-dinitro-anilid] (?) $C_{16}H_{12}O_{12}N_8 = [(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2]_2N\cdot NO_2$(?). *B.* Aus Iminodiessigsäure-dianilid und absol. Salpetersäure in einer Kältemischung (DUBSKY, GRÄNACHER, *B.* **50**, 1700). — Schwefelgelbe Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 214—215° (Zers.). Löslich in heißem Nitrobenzol, sonst unlöslich. Löslich in 50%iger Kalilauge mit tiefroter Farbe; aus der Lösung scheidet sich bald eine sehr unbeständige braunrote Substanz ab.

N.N'-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-sulfamid, 2.4.2'.4'-Tetranitro-sulfanilid $C_{12}H_8O_{10}N_6S = [(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH]_2SO_2$. *B.* Beim Eintragen von N-Acetyl-sulfanilid oder von N.N'-Diacetyl-sulfanilid in rauchende Salpetersäure unter Kühlung (WOHL, KOCH, *B.* **43**, 3305). — Prismen. F: 183°. Löslich in Aceton, Eisessig und Essigester, unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Petroläther und Benzol; löslich in Pyridin mit brauner Farbe. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht N.N-Diacetyl-2.4-dinitro-anilin.

N-Nitroso-N-methyl-2.4-dinitro-anilin, Methyl-[2.4-dinitro-phenyl]-nitrosamin $C_7H_6O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(NO)\cdot CH_3$ *(S. 757)*. *B.* Aus N.N-Dimethyl-2.4-dinitro-anilin und Natriumnitrit in Salpetersäure (D: 1,3) (VAN ROMBURGH, JANSEN, *C.* **1911** I, 1412). — F: 86°. — Beim Kochen mit Essigsäure entsteht N-Methyl-2.4-dinitro-anilin.

N-Nitroso-N-äthyl-2.4-dinitro-anilin, Äthyl-[2.4-dinitro-phenyl]-nitrosamin $C_8H_8O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(NO)\cdot C_2H_5$ *(S. 757)*. *B.* Aus N.N-Diäthyl-2.4-dinitro-anilin und

[1]) Wird im *Hptw.* auf Grund der früher gebräuchlichen Formulierung der Diazogruppe $>C<\overset{N}{\underset{N}{\parallel}}$ als heterocyclische Verbindung (Syst. No. 3666) abgehandelt. Der vorliegende Artikel enthält die gesamte Literatur bis 1. I. 1920.

Natriumnitrit in Salpetersäure (D: 1,3) (van Romburgh, Jansen, *C.* 1911 I, 1412). — F: 52°. — Gibt beim Kochen mit Essigsäure N-Äthyl-2.4-dinitro-anilin.

N-Nitroso-N-propyl-2.4-dinitro-anilin, Propyl-[2.4-dinitro-phenyl]-nitrosamin $C_9H_{10}O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N.N-Dipropyl-2.4-dinitro-anilin und Natriumnitrit in Salpetersäure (D: 1,3) (van Romburgh, Jansen, *C.* 1911 I, 1412). — F: 75°. — Gibt beim Kochen mit Essigsäure N-Propyl-2.4-dinitro-anilin.

2.5-Dinitro-anilin $C_6H_5O_4N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 757). B.* Aus 2-Chlor-1.4-dinitro-benzol und alkoh. Ammoniak bei 100° (Körner, Contardi, *R. A. L.* [5] 23 I, 284). — F: 137°.

N.N-Dimethyl-2.5-dinitro-anilin, 2.5-Dinitro-dimethylanilin $C_8H_9O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 757). B.* Eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wird, entsteht in geringer Menge neben N.N-Dimethyl-3.4-dinitro-anilin und N-Nitroso-N-methyl-3-nitro-anilin beim Behandeln von N.N-Dimethyl-3-nitro-anilin mit Natriumnitrit in Salzsäure (D: 1,1—1,2) (Vorländer, Siebert, *B.* 52, 297). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 112°.

N-Äthyl-2.5-dinitro-anilin $C_8H_9O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von N-Nitroso-N-äthyl-2.5-dinitro-anilin mit Essigsäure (van Romburgh, Jansen, *C.* 1911 I, 1412). — Rote Nadeln. F: 120°.

N.N-Diäthyl-2.5-dinitro-anilin, 2.5-Dinitro-diäthylanilin $C_{10}H_{13}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 758). B.* Entsteht neben N.N-Diäthyl-2.4-dinitro-anilin und N.N-Diäthyl-3.4-dinitro-anilin beim Nitrieren von Diäthylanilin mit Salpetersäure (D: 1,49) und konz. Schwefelsäure unter Kühlung (van Romburgh, *C.* 1910 I, 1242). — Rote Krystalle. F: 76°. — Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salpetersäure (D: 1,3) N-Nitroso-N-äthyl-2.5-dinitro-anilin (v. R., Jansen, *C.* 1911 I, 1412).

N-Nitroso-N-äthyl-2.5-dinitro-anilin, Äthyl-[2.5-dinitro-phenyl]-nitrosamin $C_8H_8O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(NO)\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von N.N-Diäthyl-2.5-dinitro-anilin mit Natriumnitrit und Salpetersäure (D: 1,3) (van Romburgh, Jansen, *C.* 1911 I, 1412). — Hellgelb. F: 69°. — Gibt beim Kochen mit Essigsäure N-Äthyl-2.5-dinitro-anilin.

2.6-Dinitro-anilin $C_6H_5O_4N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 758). B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit alkoh. Ammoniak im Einschlußrohr auf 130° (Borsche, Rantscheff, *A.* 379, 162). Kinetik der Bildung aus 2-Chlor-1.3-dinitro-benzol und methylalkoholischem Ammoniak bei 25°: Holleman, ter Weel, *R.* 35, 59. — Gibt bei —75° mit $3^1/_2$ Mol Chlorwasserstoff eine farblose Verbindung (v. Korczyński, *B.* 43, 1823).

N-Methyl-2.6-dinitro-anilin $C_7H_7O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 758). B.* Beim Diazotieren von N^1-Methyl-2.6-dinitro-phenylendiamin-(1.4) und Kochen der Diazoverbindung mit Alkohol (Meldola, Hollely, *Soc.* 107, 617). Beim Kochen von N^1-Nitroso-N^1-methyl-N^4-acetyl-2.6-dinitro-phenylendiamin-(1.4) mit alkoh. Salzsäure (M., H., *Soc.* 107, 618). — Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). F: 106—107°.

N.N-Dimethyl-2.6-dinitro-anilin, 2.6-Dinitro-dimethylanilin $C_8H_9O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Dimethylamin in verd. Alkohol (Borsche, Rantscheff, *A.* 379, 165). — Orangegelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 78°. Leicht löslich in Alkohol.

N-Phenyl-2.6-dinitro-anilin, 2.6-Dinitro-diphenylamin $C_{12}H_9O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 758). B.* Beim Kochen von 2-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit Anilin und krystallisiertem Natriumacetat in Alkohol (Borsche, Rantscheff, *A.* 379, 167). — Orangerote Blätter (aus Alkohol oder Eisessig). F: 107—108°.

N-Nitroso-N-methyl-2.6-dinitro-anilin, Methyl-[2.6-dinitro-phenyl]-nitrosamin $C_7H_6O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-2.6-dinitro-anilin und Natriumnitrit in essigsaurer Lösung unter Kühlung (Meldola, Hollely, *Soc.* 107, 619). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115—116°.

N.N-Dimethyl-3.4-dinitro-anilin, 3.4-Dinitro-dimethylanilin $C_8H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 758). B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,30) auf Dimethylanilin (Hantzsch, *B.* 43, 1674). Aus 3-Nitro-dimethylanilin und Natriumnitrit in Salzsäure (D: 1,1—1,2), neben N-Nitroso-N-methyl-3-nitro-anilin und N.N-Dimethyl-2.5-dinitro-anilin(?) (Vorländer, Siebert, *B.* 52, 297). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 174—175° (V., S.), 175° (H.).

N.N-Diäthyl-3.4-dinitro-anilin, 3.4-Dinitro-diäthylanilin $C_{10}H_{13}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 759)*. *B.* Entsteht beim Nitrieren von Diäthylanilin mit Salpeterschwefelsäure, neben N.N-Diäthyl-2.4-dinitro-anilin (HANTZSCH, *B.* **43**, 1674) und N.N-Diäthyl-2.5-dinitro-anilin (VAN ROMBURGH, *C.* **1910** I, 1242). — Bei raschem Abkühlen einer siedenden konzentrierten Lösung entsteht hauptsächlich die (labile) β-Modifikation, bei langsamem Abkühlen die (stabile) α-Modifikation (v. R.). Die β-Modifikation entsteht auch, wenn man eine konz. Lösung in Chloroform mit Petroläther fällt, oder wenn man 3.4-Dinitro-diäthylanilin unter Kühlung mit einem Äther-Kohlensäure-Gemisch in das farblose Hydrochlorid überführt und dieses bei Zimmertemperatur über Kaliumhydroxyd aufbewahrt, wobei der Chlorwasserstoff quantitativ abgegeben wird (H.). — α-Modifikation. Orangefarbene Krystalle. F: 95° (H.; v. R.). — β-Modifikation. Gelb. Ist in trocknem Zustand bei Zimmertemperatur beständig; geht bei 90° in die α-Modifikation über (H.). — Beide Formen sind leicht löslich in heißen organischen Lösungsmitteln (v. R.); die Lösungen sind intensiv orangefarben (H.). Dichte und Brechungsvermögen von Lösungen der α-Modifikation in Pyridin: H., *B.* **43**, 1681. Absorptionsspektrum der α-Modifikation in Alkohol: H., *B.* **43**, 1683. — Gibt bei Einw. von Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure N-Nitroso-N-äthyl-3.4-dinitro-anilin (v. R., JANSEN, *C.* **1911** I, 1412); bei Einw. von Natriumnitrit in verd. Salpetersäure und nachfolgendem Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,49) erhält man Äthyl-[2.3.4.6-tetranitro-phenyl]-nitramin (v. R., SCHEPERS, *Akad. Amsterdam Versl.* **22** [1913], 300). Wird durch Salpetersäure (D: 1,37) in 2.4.5-Trinitro-diäthylanilin übergeführt (v. R.). Mit Salpeterschwefelsäure entsteht wenig Äthyl-[2.3.4.6-tetranitro-phenyl]-nitramin (v. R., SCH.).

Verbindung von N.N-Diäthyl-3.4-dinitro-anilin mit N.N-Diäthyl-2.4-dinitro-anilin $C_{10}H_{13}O_4N_3 + C_{10}H_{13}O_4N_3$ *(S. 759)*. F: 57° (H.), 59° (v. R.). Zerfällt beim Umkrystallisieren aus Chloroform + Petroläther in die Komponenten (H.).

N-Nitroso-N-äthyl-3.4-dinitro-anilin, Äthyl-[3.4-dinitro-phenyl]-nitrosamin $C_8H_8O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N(NO) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.4-Dinitro-diäthylanilin und Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure (VAN ROMBURGH, JANSEN, *C.* **1911** I, 1412). — Hellgelb. F: 79—80°. — Beim Kochen mit Phenol oder Essigsäure wird die Nitrosogruppe abgespalten.

3.5-Dinitro-anilin $C_6H_5O_4N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 759)*. Gibt bei —75° mit 4 Mol Chlorwasserstoff eine farblose Verbindung (v. KORCZYŃSKI, *B.* **43**, 1823).

NH_2 ; $O_2N \cdot$ ⬡ $\cdot NO_2$

5-Fluor-2.4-dinitro-anilin $C_6H_4O_4N_3F$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 2 Mol alkoh. Ammoniak auf 4.6-Difluor-1.3-dinitro-benzol (SWARTS, *R.* **35**, 161). — Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol), orangegelbe Krystalle (aus Essigsäure). F: 186,6°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem Benzol und Toluol. — Explodiert beim Erhitzen. Färbt die Haut gelb.

NH_2 ; $\cdot NO_2$; $F \cdot$ ⬡ ; NO_2

5-Chlor-2.4-dinitro-anilin $C_6H_4O_4N_3Cl$, s. nebenstehende Formel *(S. 759)*. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine alkoh. Lösung von 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol (FRIES, ROTH, *A.* **389**, 341). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 178°. — Liefert beim Kochen mit Phenylhydrazin, Natriumacetat und Alkohol 4.6-Dinitro-3-amino-hydrazobenzol.

NH_2 ; $\cdot NO_2$; $Cl \cdot$ ⬡ ; NO_2

N.N-Dimethyl-5-chlor-2.4-dinitro-anilin, 5-Chlor-2.4-dinitro-dimethylanilin $C_8H_8O_4N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol mit Dimethylamin, Alkohol und Essigsäure (BORSCHE, *B.* **50**, 1353). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 129°. — Gibt beim Erhitzen mit wasserfreiem Natriumacetat und käuflichem (wasserhaltigem) Acetamid auf 190° 4.6-Dinitro-3-dimethylamino-phenol.

N-Phenyl-5-chlor-2.4-dinitro-anilin, 5-Chlor-2.4-dinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_4N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 760)*. Gibt beim Erhitzen mit wasserfreiem Natriumacetat und käuflichem (wasserhaltigem) Acetamid auf 175° 4.6-Dinitro-3-oxy-diphenylamin (BORSCHE, *B.* **50**, 1354).

Essigsäure-[5-chlor-2.4-dinitro-anilid], 5-Chlor-2.4-dinitro-acetanilid $C_8H_6O_5N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Chlor-2.4-dinitro-anilin mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure (FRIES, ROTH, *A.* **389**, 342). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 138°.

Opt.-inakt. α-[5-Chlor-2.4-dinitro-anilino]-isocapronsäure, N-[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-dl-leucin $C_{12}H_{14}O_6N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH$

$(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von dl-Leucin mit 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-anilin und Natriumdicarbonat in Alkohol (ABDERHALDEN, BLUMBERG, *H.* **65**, 322). — Grünlichgelbe Blättchen (aus Essigsäure). F: 169°.

6-Chlor-2.4-dinitro-anilin $C_6H_4O_4N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine siedende alkoholische Lösung von 4.5-Dichlor-1.3-dinitro-benzol (ULLMANN, SANÉ, *B.* **44**, 3734). — Gelbe Nadeln. F: 157°. Sehr leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroin.

[Formel: Benzolring mit NH_2 oben, Cl links, NO_2 rechts, NO_2 unten]

N-Phenyl-6-chlor-2.4-dinitro-anilin, 6-Chlor-2.4-dinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_4N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 4.5-Dichlor-1.3-dinitro-benzol mit Anilin und Alkohol (ULLMANN, SANÉ, *B.* **44**, 3734). — Ziegelrote Krystalle. In der Wärme leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol.

4-Chlor-2.6-dinitro-anilin $C_6H_4O_4N_3Cl$, s. nebenstehende Formel (*S. 760*). *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine siedende Xylol-Lösung von p-Toluolsulfonsäure-[4-chlor-2.6-dinitro-phenylester] (ULLMANN, SANÉ, *B.* **44**, 3732). Durch Verseifung von 4-Chlor-2.6-dinitro-acetanilid (HOLLEMAN, *R.* **34**, 208 Anm.). — F: 146° (H.).

[Formel: Benzolring mit NH_2 oben, O_2N links, NO_2 rechts, Cl unten]

N.N-Dimethyl-4-chlor-2.6-dinitro-anilin, 4-Chlor-2.6-dinitro-dimethylanilin $C_8H_8O_4N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot N(CH_3)_2$ (*S. 760*). *B.* Beim Erwärmen von 2.5-Dichlor-1.3-dinitro-benzol mit Dimethylamin in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (ULLMANN, SANÉ, *B.* **44**, 3733). — Orangegelbe Krystalle. F: 111°.

N-Phenyl-4-chlor-2.6-dinitro-anilin, 4-Chlor-2.6-dinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_4N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-[4-chlor-2.6-dinitro-phenylester] und Anilin in siedendem Alkohol (ULLMANN, SANÉ, *B.* **44**, 3733). Aus 2.5-Dichlor-1.3-dinitro-benzol und Anilin in siedendem Alkohol bei Gegenwart von krystallisiertem Natriumacetat (U., S.). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. In der Siedehitze leicht löslich in Benzol und Toluol, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther.

Essigsäure-[4-chlor-2.6-dinitro-anilid], 4-Chlor-2.6-dinitro-acetanilid $C_8H_6O_5N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Nitrieren von 4-Chlor-acetanilid mit absol. Salpetersäure unterhalb 0° (HOLLEMAN, *R.* **34**, 207 Anm.; LOBRY DE BRUYN, *R.* **36**, 128). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 214° (korr.) (H.), 215° (korr.) (L. DE BR.).

6-Brom-2.4-dinitro-anilin $C_6H_4O_4N_3Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot NH_2$ (*S. 761*). Gibt bei —75° mit 1 Mol Chlorwasserstoff eine farblose Verbindung (v. KORCZYŃSKI, *B.* **43**, 1823).

4-Brom-2.6-dinitro-anilin $C_6H_4O_4N_3Br$, s. nebenstehende Formel (*S. 761*). *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-amino-phenylarsinsäure und Brom in Sodalösung (BENDA, *B.* **45**, 57). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 158° (unkorr.) (B.). — Gibt bei —75° mit 2 Mol Chlorwasserstoff eine farblose Verbindung (v. KORCZYŃSKI, *B.* **43**, 1823). Läßt sich nur langsam und unvollständig diazotieren (B., *B.* **45**, 55).

[Formel: Benzolring mit NH_2 oben, O_2N links, NO_2 rechts, Br unten]

4.6-Dibrom-2.5-dinitro-anilin $C_6H_3O_4N_3Br_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 762*). *B.* Durch Erwärmen von 2.5-Dinitro-anilin in Bromwasserstoffsäure mit 2 Mol Brom auf dem Wasserbad (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** II, 630). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 143°.

[Formel: Benzolring mit NH_2 oben, Br links oben, NO_2 rechts, O_2N links unten, Br unten]

N.N-Dimethyl-2.4.5-trinitro-anilin, 2.4.5-Trinitro-dimethylanilin $C_8H_8O_6N_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 763*). Beim Erhitzen mit Anilin und Alkohol im Einschlußrohr auf 110—120° entsteht N.N-Dimethyl-N'-phenyl-4.6-dinitro-phenylendiamin-(1.3) (VAN DUIN, VAN LENNEP, *R.* **38**, 365).

[Formel: Benzolring mit $N(CH_3)_2$ oben, NO_2 rechts, O_2N links unten, NO_2 unten]

N.N-Diäthyl-2.4.5-trinitro-anilin, 2.4.5-Trinitro-diäthylanilin $C_{10}H_{12}O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 3.4-Dinitro-diäthylanilin durch Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,37) (VAN ROMBURGH, *C.* **1910** I, 1242). — Gelbe Krystalle. F: 158°. — Gibt mit Dimethylamin N.N-Dimethyl-N'.N'-diäthyl-4.6-dinitro-phenylendiamin-(1.3).

2.4.6-Trinitro-anilin, Pikramid $C_6H_4O_6N_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 763*). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Arsanilsäure mit Salpeterschwefelsäure bei 10—15° (BENDA, *B.* **45**, 56). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, JOBLING, BARNETT, *Soc.* **101**, 1213. Thermische Analyse des Systems mit Pikrinsäure (Eutektikum bei 113,5° und 76,8 Gew.-% Pikrinsäure): JEFREMOW, Ж. **50**, 453; *C.* **1923 III**, 381. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: KRAUS, BRAY, *Am. Soc.* **35**, 1343. — Pikramid läßt sich nicht diazotieren (BE.). Gibt mit Eiweißstoffen in wäßr. Lösung oder wäßr. Emulsion dunkelrote Färbungen (OSTROMYSSLENSKI, Ж. **47**, 317; *C.* **1916 I**, 682). — $KC_6H_3O_6N_4$. Rotbraun. Explodiert bei ca. 110° (GREEN, ROWE, *Soc.* **103**, 513).

NH_2 / $O_2N\cdot$ [Benzolring] $\cdot NO_2$ / NO_2

Additionelle Verbindungen des Pikramids. Verbindung mit Naphthalin $C_6H_4O_6N_4 + C_{10}H_8$. Hellgelb. F: 168,8° (JE., Ж. **50**, 442). Liefert je ein Eutektikum mit Pikramid bei 157,6° und 15,4 Gew.-% Naphthalin und mit Naphthalin bei 75,8° und 89,5 Gew.-% Naphthalin. — Verbindung mit α-Methyl-naphthalin. Gelbe Nadeln. F: 176° (LESSER, *A.* **402**, 11). — Verbindung mit β-Methyl-naphthalin. Gelbe Nadeln. F: 145° (L., *A.* **402**, 31). — Verbindung mit Acenaphthen $C_6H_4O_6N_4 + C_{12}H_{10}$. Rotbraun. F: 195,4° (JE.). Liefert je ein Eutektikum mit Pikramid bei 178,1° und 6,8 Gew.-% Acenaphthen und mit Acenaphthen bei 93,6° und 95,6 Gew.-% Acenaphthen. — Verbindung mit Fluoren $C_6H_4O_6N_4 + C_{13}H_{10}$. Gelbbraun. Zersetzt sich oberhalb 127,5° (JE.). Liefert mit Fluoren ein Eutektikum bei 96,3° und 80,2 Gew.-% Fluoren. — Verbindung mit Anthracen $C_6H_4O_6N_4 + C_{14}H_{10}$. Blutrot. F: 158,8° (JE.). Zeigt grüne Fluorescenz. Liefert je ein Eutektikum mit Pikramid bei 149,6° und 25,5 Gew.-% Anthracen und mit Anthracen bei 152,3° und 49,7 Gew.-% Anthracen. — Verbindung mit Phenanthren $C_6H_4O_6N_4 + C_{14}H_{10}$. Rot. F: 160,2° (JE.). Liefert je ein Eutektikum mit Pikramid bei 147,2° und 29,6 Gew.-% Phenanthren und mit Phenanthren bei 93,4° und 84,3 Gew.-% Phenanthren. — Verbindung mit Reten $C_6H_4O_6N_4 + C_{18}H_{18}$. Ziegelrot. F: 125,1° (Zers.) (JE.). Liefert mit Reten ein Eutektikum bei 76,7° und 87,7 Gew.-% Reten.

N-Methyl-2.4.6-trinitro-anilin $C_7H_6O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CH_3$ (*S. 764*). F: 111° (HANTZSCH, *B.* **43**, 1678). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in verd. Alkohol und in wäßrig-alkoholischer Kalilauge: FRANCHIMONT, BACKER, *R.* **32**, 331; in Wasser, Alkohol und in konz. Schwefelsäure: FR., B., *R.* **35**, 77.

N.N-Dimethyl-2.4.6-trinitro-anilin, 2.4.6-Trinitro-dimethylanilin $C_8H_8O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot N(CH_3)_2$ (*S. 764*). Die stabile gelbe Form liefert mit Chlorwasserstoff bei —70° ein farbloses Hydrochlorid, das bei Zimmertemperatur den Chlorwasserstoff abspaltet, wobei eine orangefarbene, sehr labile Form erhalten wird (HANTZSCH, *B.* **43**, 1678). Die Lösungen sind gelb. Dichte und Brechungsindex einer Lösung in Pyridin: H., *B.* **43**, 1681.

N-Äthyl-2.4.6-trinitro-anilin $C_8H_8O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_2H_5$ (*S. 764*). Gelb. F: 83° (HANTZSCH, *B.* **43**, 1678).

N.N-Diäthyl-2.4.6-trinitro-anilin, 2.4.6-Trinitro-diäthylanilin $C_{10}H_{12}O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot N(C_2H_5)_2$ (*S. 764*). Orangefarbene Krystalle. Die Lösungen sind orange (HANTZSCH, *B.* **43**, 1678). Dichte und Brechungsindex einer Lösung in Pyridin: H., *B.* **43**, 1681.

N-Butyl-2.4.6-trinitro-anilin $C_{10}H_{12}O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Pikrylchlorid und Butylamin in Alkohol (FRANCHIMONT, *R.* **29**, 300). — Orangegelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 80,5—81°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther. — Gibt mit absol. Salpetersäure N-Nitro-N-butyl-2.4.6-trinitro-anilin.

N-Phenyl-2.4.6-trinitro-anilin, Pikrylanilin, 2.4.6-Trinitro-diphenylamin $C_{12}H_8O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ (*S. 765*). *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-anisol und Anilin in Alkohol auf dem Wasserbad (GIUA, CHERCHI, *G.* **49 II**, 157). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol) (G., CH.); orangerot (HANTZSCH, *B.* **43**, 1678). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol und alkoh. Natriumäthylat-Lösung: H., *B.* **43**, 1683; H., LISTER, *B.* **43**, 1687. — Gibt bei der Oxydation mit Silberoxyd eine Verbindung vom Schmelzpunkt 278—280° (rotbraune, metallisch glänzende Blätter) (BUSCH, KÖGEL, *B.* **43**, 1561). Liefert bei 1-wöchiger Einw. von Salpetersäure (D: 1,40) bei Zimmertemperatur 2.4.6.4'-Tetranitro-diphenylamin (neben 2.4.6.2'-Tetranitro-diphenylamin ?); bei 24-stündiger Einw. von Salpetersäure (D: 1,49) bei Zimmertemperatur entsteht 2.4.6.2'.4'-Pentanitro-diphenylamin (VAN DUIN, VAN LENNEP, *R.* **38**, 359). Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,49) und konz. Schwefelsäure auf 70° oder bei 24-stündiger Einw. von absol. Salpetersäure bei Zimmertemperatur (v. D., v. L., *R.* **38**, 360, 361) oder beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad (G., CH.) entsteht 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-diphenylamin. — $C_{12}H_8O_6N_4 + CH_3\cdot OK$. Wurde von SUDBOROUGH, PICTON (*Soc.* **89**, 593) irrtümlich als $KC_{12}H_7O_6N_4$ (vgl. a. *Hptw.*) beschrieben (BUSCH, KÖGEL, *B.* **43**, 1550). Schmilzt bei 115—120°; ziemlich leicht löslich in warmem Methanol, Alkohol und Aceton (B., K.). Ist explosiv; die trockne Verbindung ist im geschlossenen Gefäß beständig; bei Einw. von Luft auf die feuchte Verbindung entsteht Pikrylanilin

(B., K.). Beim Erhitzen im Toluolbad entweicht 1 Mol Methanol (B., K.). Verhalten gegen konzentrierte methylalkoholische Kalilauge: B., K. — $C_{12}H_8O_6N_4+C_2H_5\cdot OK$. Bronzeglänzende, braunschwarze Nadeln. F: ca. 115° (Zers.) (B., K.). Verpufft bei höherer Temperatur. Schwer löslich in warmem Alkohol, leichter in verd. Alkohol und Aceton. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{12}H_8O_6N_4+2C_2H_5\cdot OK$. Dunkelrote, metallisch glänzende Krystalle. Wird bei 120° dunkel, ist bei 240° noch nicht geschmolzen (B., K.). Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100—105°. — $C_{12}H_8O_6N_4+3C_2H_5\cdot OK$. Wurde nicht ganz rein erhalten. Gelb (B., K.). Ist im evakuierten Exsiccator längere Zeit haltbar. Ist sehr hygroskopisch. Wird beim Waschen mit Alkohol rot. — $C_{12}H_8O_6N_4+C_2H_5\cdot CH_2\cdot OK$. Schwarze, blauschillernde Blätter (B., K.). — $C_{12}H_8O_6N_4+3C_2H_5\cdot CH_2\cdot OK$. Hellziegelrot. Ist an der Luft unbeständig (B., K.). — $C_{12}H_8O_6N_4+3(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot OK$. Orangegelb. Ist in trocknem Zustand ziemlich beständig (B., K.).

4'-Brom-2.4.6-trinitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_6N_4Br = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. Orangefarbene Prismen. F: 180° (Hantzsch, *B.* **43**, 1680).

2.4.6.3'-Tetranitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_8N_5 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 765)*. F: 213° (korr.) (van Duin, van Lennep, *R.* **38**, 368). — Bei 2-wöchiger Einw. von Salpeterschwefelsäure bei Zimmertemperatur entsteht 2.4.6.2'(?).3'.4'-Hexanitro-diphenylamin (s. u.) (van D., van L., *R.* **38**, 361; vgl. a. Austen, *B.* **7**, 1249).

2.4.6.4'-Tetranitro-diphenylamin $C_{12}H_7O_8N_5 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 765)*. *B.* Bei 1-wöchiger Einw. von Salpetersäure (D: 1,40) auf Pikrylanilin bei Zimmertemperatur (van Duin, van Lennep, *R.* **38**, 359). — Krystalle (aus Toluol). F: 223° (korr.).

2.4.6.2'.4'-Pentanitro-diphenylamin $C_{12}H_6O_{10}N_6 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$ *(S. 765)*. *B.* Bei 24-stündiger Einw. von Salpetersäure (D: 1,49) auf Pikrylanilin bei Zimmertemperatur (van Duin, van Lennep, *R.* **38**, 359). — F: 196—197° (korr.). — Beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,49) bei 70° entsteht Dipikrylamin (v. D., v. L., *R.* **38**, 361).

2.4.6.3'.4'-Pentanitro-diphenylamin $C_{12}H_6O_{10}N_6 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus Pikrylchlorid und 3.4-Dinitro-anilin bei 140° im Einschlußrohr (van Duin, van Lennep, *R.* **38**, 363). — Gelbbraune Krystalle (aus Eisessig). F: 232° (korr.). — Beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure entsteht 2.4.6.2'(?).3'.4'-Hexanitro-diphenylamin.

2.4.6.2'(?).3'.4'-Hexanitro-diphenylamin $C_{12}H_5O_{12}N_7 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw.* *(S. 765)* als 2.4.6.3'.x.x-Hexanitro-diphenylamin beschriebenen Verbindung von Austen (*B.* **7**, 1249) zu (van Duin, van Lennep, *R.* **38**, 361, 368). — *B.* Bei 2-wöchiger Einw. von Salpeterschwefelsäure auf 2.4.6.3'-Tetranitrodiphenylamin bei Zimmertemperatur (v. D., v. L.). Entsteht auf die gleiche Weise aus 2.4.6.3'.4'-Pentanitro-diphenylamin (v. D., v. L., *R.* **38**, 363). — F: 273—274° (korr.). — Reagiert bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak und Aminen. Beim Behandeln mit Dimethylamin in Methanol entsteht 2.4.2'.4'.6'-Pentanitro-3-dimethylamino-diphenylamin (?).

2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-diphenylamin, Dipikrylamin, „Hexamin" $C_{12}H_5O_{12}N_7 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$ *(S. 766)*. *B.* Beim Nitrieren von N.N-Diphenyl-harnstoff mit absol. Salpetersäure in konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Reudler, *R.* **33**, 55). Aus 2.4.6-Trinitro-diphenylamin beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad (Giua, Cherchi, *G.* **49** II, 157) oder bei 24-stündiger Einw. von absol. Salpetersäure bei Zimmertemperatur (van Duin, van Lennep, *R.* **38**, 361). Beim Erwärmen von 2.4.6-Trinitro-diphenylamin mit Salpetersäure (D: 1,49) und konz. Schwefelsäure auf 70° (v. D., v. L., *R.* **38**, 360). Beim Erwärmen von 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylamin mit 93%iger Salpetersäure auf 70—90° (Carter, *C.* **1913** II, 859; vgl. a. S. P. Schotz, Synthetic Organic Compounds [London 1925], S. 266; Hoffman, Dame, *Am. Soc.* **41**, 1018) oder besser beim Behandeln von 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylamin mit einem Gemisch aus gleichen Teilen 92%iger Schwefelsäure und 93%iger Salpetersäure bei 20—32° (H., D., *Am. Soc.* **41**, 1019). Beim Nitrieren von 2.4.6.2'.4'-Pentanitro-diphenylamin mit Salpetersäure (D: 1,49) bei 70° (v. D., v. L.). — *Darst.: Z. ges. Schieß-Sprengstoffwesen* **5** [1910], 16; Carter, *Z. ges. Schieß-Sprengstoffwesen* **8**, 205; *C.* **1913** II, 859; vgl. a. R. Escales, Nitrosprengstoffe [Leipzig 1915], S. 185. — Gelbe Krystalle (aus 93%iger Salpetersäure). F: 238° (Zers.) (R.), 244,5° (Zers.) (H., D.), 249° (korr.; Zers.) (v. D., v. L.). Sehr wenig löslich in Aceton, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol; löslich in 93%iger Salpetersäure (C., *C.* **1913** II, 1214). Bildet mit 2.4.6-Trinitro-toluol bei 78,2° ein Eutektikum, das ca. 10% Dipikrylamin enthält (Giua, *G.* **45** II, 37). — Wird durch Sonnenlicht sofort stark braun gefärbt (C.). — Verursacht auf der Haut Entzündungen; greift die Schleimhäute des Mundes, der Nase und der Lunge an (C.). — Zur Verwendung als Sprengstoff vgl. Schotz, l. c., S. 267; H. Kast, Spreng- und Zündstoffe [Braunschweig 1921], S. 279. — Salze: Kast, Langhaus, *C.* **1919** I, 719. — $NH_4C_{12}H_4O_{12}N_7$ (Aurantia). Verbrennungswärme 3128 cal/g (Rubzow, Ssewerjanow, Ж. **50**, 143; *C.* **1923** III, 663).

N-Methyl-N-phenyl-2.4.6-trinitro-anilin, Methylpikrylanilin, 2.4.6-Trinitro-N-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{10}O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ *(S. 766)*. Bei der Bildung aus Pikrylchlorid und Methylanilin in Alkohol entsteht bald die niedrigerschmelzende, bald die höherschmelzende Form (Bilmann, *B.* **44**, 835; vgl. a. Hantzsch, *B.* **43**, 1651; **44**, 2003). — Niedrigerschmelzende Form. Dunkelrote Prismen. F: 108°; krystallisiert unverändert aus Chloroform, Methanol, Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Pyridin (H., *B.* **43**, 1652). Geht in die höherschmelzende Form über: bei 1-stündigem Erhitzen auf 100° und bei kurzem Erhitzen über den Schmelzpunkt (H., *B.* **43**, 1652; Bi., *B.* **44**, 837, 3154); beim Abdampfen einer Lösung in Benzol auf dem Wasserbad (Bi., *B.* **44**, 835; H., *B.* **44**, 2003); bei längerem Kochen mit Alkohol (H., *B.* **45**, 363); beim Impfen der Schmelze mit der hochschmelzenden Form (Bi., *B.* **44**, 836). 1 cm³ Alkohol löst bei Zimmertemperatur ca. 0,003 g (H., *B.* **44**, 2006). — Höherschmelzende Form. Dunkelrote Krystalle. F: 128—129°; krystallisiert unverändert aus Benzol, Acetonitril, Schwefelkohlenstoff und Pyridin, fast unverändert aus kaltem Alkohol und Eisessig (H., *B.* **43**, 1652). Geht in die niedrigerschmelzende Form beim Umkrystallisieren aus Chloroform, Methanol, Äther, Aceton und Essigester über (H., *B.* **43**, 1652; Bi., *B.* **44**, 835); beim Kochen mit Alkohol oder Eisessig tritt partielle Umlagerung ein (H., *B.* **43**, 1652); geht ferner in die niedrigerschmelzende Form über beim Verdampfen der Lösung in Benzol bei Zimmertemperatur, beim Schmelzen und raschen Kühlen der Schmelze mit Eiswasser oder beim Impfen der Schmelze mit der niedrigerschmelzenden Form (Bi., *B.* **44**, 836, 837). 1 cm³ Alkohol löst bei Zimmertemperatur ca. 0,004 g (H., *B.* **44**, 2006). — Die Lösungen beider Formen zeigen gleiche Dichte, Viscosität, Brechung und gleiches Absorptionsspektrum (H., *B.* **44**, 2007). Dichte und Brechungsindex einer Lösung in Pyridin: H., *B.* **43**, 1654. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: H., *B.* **43**, 1653, 1683; in verd. Alkohol und in wäßrig-alkoholischer Kalilauge: Franchimont, Backer, *R.* **35**, 77; *C.* **1914** II, 1395. Quantitative Bestimmung der Absorption in Alkohol und Eisessig: H., *B.* **43**, 1653. — $C_{13}H_{10}O_6N_4 + 3(?)C_2H_5\cdot OK$. Ziegelrot, amorph (Busch, Kögel, *B.* **43**, 1557). — $C_{13}H_{10}O_6N_4 + 2C_2H_5\cdot CH_2\cdot OK$. Braunrot (Bu., K.).

N-Äthyl-N-phenyl-2.4.6-trinitro-anilin, Äthylpikrylanilin, 2.4.6-Trinitro-N-äthyl-diphenylamin $C_{14}H_{12}O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$ *(S. 766)*. Dunkelrote Krystalle. F: 108° (Hantzsch, *B.* **43**, 1678).

Glutacondialdehyd-mono-[2.4.6-trinitro-anil] $C_{11}H_8O_7N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CHO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Zusatz von Ammoniak oder Soda zu einer wäßr. Lösung von Pikrylpyridiniumchlorid (Zincke, *J. pr.* [2] **85**, 220). Das Kaliumsalz entsteht aus Pikrylpyridiniumchlorid bei Einw. von etwas mehr als 2 Mol alkoh. Kalilauge (Busch, Kögel, *J. pr.* [2] **84**, 511). — Braune Krystalle (aus Aceton + Äther). F: 190—193° (Zers.); leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol und Benzol; mit rotbrauner Farbe löslich in Alkalien (Z.). — Beim Behandeln mit Eisessig-Salzsäure erhält man das Pikrylpyridiniumsalz und Pikramid; bei Anwendung von verd. Salzsäure entsteht fast ausschließlich Pikramid (Z.). — $KC_{11}H_7O_7N_4$. Braunschwarze, grün glänzende Krystallmasse. Prismen (aus Alkohol), die im durchfallenden Licht rotbraun erscheinen. Verändert sich nicht bis 260°; verpufft bei direktem Erhitzen (B., K.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aceton; wird von Wasser unter teilweiser Zersetzung gelöst (B., K.).

Essigsäure-[N-methyl-2.4.6-trinitro-anilid], N-Methyl-2.4.6-trinitro-acetanilid, N-Methyl-N-pikryl-acetamid $C_9H_8O_7N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-2.4.6-trinitro-anilin und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (Franchimont, Backer, *R.* **35**, 75). — Blaßgelbe Plättchen (aus Alkohol). F: 129°. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in verd. Alkohol und wäßrig-alkoholischer Kalilauge: Fr., B., *R.* **35**, 76; *C.* **1914** II, 1395.

Benzoesäure-[N-phenyl-2.4.6-trinitro-anilid], N-Pikryl-benzanilid, N-Benzoyl-2.4.6-trinitro-diphenylamin $C_{19}H_{12}O_7N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-benzimidchlorid und Natriumpikrat (Mumm, Hesse, Volquartz, *B.* **48**, 389). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195—196°.

2.4.6-Trinitro-carbanilsäureäthylester, Pikrylurethan $C_9H_8O_8N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 768)*. *B.* Beim Nitrieren von Triphenylharnstoff mit absol. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure unter Kühlung und nachfolgenden Behandeln des Reaktionsproduktes mit Alkohol (Reudler, *R.* **33**, 69). Beim Nitrieren von 4-Nitro-phenylurethan mit absol. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure unter starker Kühlung (R.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147°.

N.N'-Dipikryl-harnstoff, 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-symm.-diphenylharnstoff $C_{13}H_6O_{13}N_8 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$ *(S. 768)*. *B.* Beim Nitrieren von 2.4.2'.4'-Tetranitro-symm.-diphenylharnstoff oder 2.2'-Dinitro-symm.-diphenylharnstoff mit

Salpeterschwefelsäure bei Zimmertemperatur (REUDLER, *R.* **33**, 59, 63). — Fast farblose Krystalle (aus Aceton + Petroläther). Beginnt bei 140° sich zu zersetzen; F: 206—209° (Zers.).

N - Methyl - 2.4.6 - trinitro - carbanilsäuremethylester $C_9H_8O_8N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 768)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in verd. Alkohol und wäßrig-alkoholischer Kalilauge: FRANCHIMONT, BACKER, *R.* **35**, 76; *C.* **1914 II**, 1395.

N - Methyl - 2.4.6 - trinitro - carbanilsäureäthylester, Methylpikrylurethan $C_{10}H_{10}O_8N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 768)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in verd. Alkohol und wäßrig-alkoholischer Kalilauge: FRANCHIMONT, BACKER, *R.* **35**, 77; *C.* **1914 II**, 1395.

Benzolsulfonsäure - [N - methyl - 2.4.6 - trinitro - anilid] $C_{13}H_{10}O_8N_4S = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Nitrieren von Benzolsulfonsäure-[N-methyl-2-nitro-anilid] (OPOLSKI, *C.* **1910 II**, 879). Aus dem Silbersalz des Benzolsulfonsäure-[2.4.6-trinitro-anilids] und Methyljodid (O.). — Krystalle. F: 181—182°. Löslich in heißem Benzol und Aceton, schwer löslich in Alkohol und Äther.

N-Nitroso-N-methyl-2.4.6-trinitro-anilin, Methyl-pikryl-nitrosamin $C_7H_5O_7N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(NO) \cdot CH_3$ *(S. 770)*. *B.* Beim Behandeln von Methyl-pikryl-nitramin mit konz. Schwefelsäure unter anfänglicher Kühlung (REVERDIN, *Bl.* [4] **9**, 43; *J. pr.* [2] **83**, 164). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum in verd. Alkohol und wäßrig-alkoholischer Kalilauge: FRANCHIMONT, BACKER, *R.* **35**, 75; *C.* **1914 II**, 1395.

N - Nitro - N - methyl - 2.4.6 - trinitro - anilin, N-Methyl-N.2.4.6-tetranitro-anilin, Methyl-pikryl-nitramin, Tetryl $C_7H_5O_8N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$ *(S. 770)*. *B.* Beim Nitrieren von Methylphenylnitramin mit absol. Salpetersäure unter anfänglicher Kühlung (BACKER, *R.* **31**, 182). — *Darst.* Man löst 100 g Dimethylanilin in 1 kg 98%iger Schwefelsäure bei höchstens 25°, läßt die Lösung im Laufe von 2 Stdn. in 500 cm³ Salpetersäure (D: 1,49) bei 38—42° eintropfen, hält das Reaktionsgemisch dann 3 Stdn. bei 40—42°, ½ Stde. bei 50° und schließlich 2 Stdn. bei 55° (VAN DUIN, *R.* **37**, 112; vgl. a. LANGENSCHEIDT, *C.* **1913 I**, 803; H. BRUNSWIG in F. ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. Bd. IV [Berlin-Wien 1929], S. 772; R. ESCALES, Nitrosprengstoffe [Leipzig 1915], S. 191; S. P. SCHOTZ, Synthetic Organic Compounds [London 1925], S. 264). — Krystalle (aus Benzol). F: 128,8° (RUBZOW, SSEWERJANOW, Ж. **50**, 142; *C.* **1923 III**, 663), 129—130° (L.), 130° (v. D.), 131—132° (FRANCHIMONT, *R.* **29**, 302); E: 127,5—128,2° (L.), 128,7° (v. D.). Verbrennungswärme: 1016,5 cal/g (R., Ss.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in verd. Alkohol und wäßrig-alkoholischer Kalilauge: FRANCHIMONT, BACKER, *R.* **32**, 332. Gibt mit p-Nitrotoluol ein Eutektikum bei ca. 44°, mit 2.4.6-Trinitro-toluol ein Eutektikum bei ca. 65° (GIUA, *G.* **45 II**, 36). — Verpufft bei 186° (FLÜRSCHEIM, *C.* **1913 II**, 628). Spaltet beim Kochen mit Wasser (v. D.) oder bei Einw. von wäßrig-alkoholischer Kalilauge (FR., B., *R.* **32**, 327) Pikrinsäure ab. Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad N-Methyl-2.4.6-trinitro-anilin; bei Zimmertemperatur erhält man außerdem N-Nitroso-N-methyl-2.4.6-trinitro-anilin (REVERDIN, *J. pr.* [2] **81**, 180; **83**, 164; *Bl.* [4] **7**, 133; **9**, 43). Gibt bei Einw. von konz. Schwefelsäure und Alkohol bei anfänglicher Kühlung N-Methyl-2.4.6-trinitro-anilin und eine sehr geringe Menge N-Nitroso-N-methyl-2.4.6-trinitro-anilin (R., *J. pr.* [2] **83**, 164; *Bl.* [4] **9**, 44). — Über sprengtechnische Eigenschaften vgl. TAYLOR, COPE, *Chem. N.* **114**, 203, 211; STETTBACHER, *C.* **1919 II**, 33; v. HERZ, *C.* **1919 II**, 953; ESCALES, l. c., S. 370; R. ESCALES, A. STETTBACHER, Initialexplosivstoffe [Leipzig 1917], S. 305; BRUNSWIG, l. c., S. 773.

N-Nitro-N-äthyl-2.4.6-trinitro-anilin, N-Äthyl-N.2.4.6-tetranitro-anilin, Äthyl-pikryl-nitramin $C_8H_7O_8N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(NO_2) \cdot C_2H_5$ *(S. 771)*. *B.* Aus Pikrylchlorid und der Kaliumverbindung des Äthylnitramins in warmem Alkohol (FRANCHIMONT, *R.* **29**, 298). — Gibt mit Alkalien oder Ammoniak eine intensive rote Färbung.

N - Nitro - N - propyl - 2.4.6 - trinitro - anilin, N-Propyl-N.2.4.6-tetranitro-anilin, Propyl-pikryl-nitramin $C_9H_9O_8N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 771)*. *B.* Aus Pikrylchlorid und der Kaliumverbindung des Propylnitramins in warmem Alkohol (FRANCHIMONT, *R.* **29**, 299). — Fast farblose Blättchen (aus alkal. Lösung mit Essigsäure gefällt). F: 98°. — Färbt sich mit Alkalien oder Ammoniak intensiv rot.

N-Nitro-N-butyl-2.4.6-trinitro-anilin, N-Butyl-N.2.4.6-tetranitro-anilin, Butyl-pikryl-nitramin $C_{10}H_{11}O_8N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge aus Pikrylchlorid und der Kaliumverbindung des Butylnitramins in warmem Alkohol (FRANCHIMONT, *R.* **29**, 300). Entsteht beim Nitrieren von N-Butyl-2.4.6-trinitro-anilin mit absol. Salpetersäure (FR.). — Fast farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 98—99°.

N.N'- Dinitro - N.N'- bis - [2.4.6 - trinitro - phenyl] - äthylendiamin $C_{14}H_8O_{16}N_{10} = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Beim Nitrieren von N.N'-Diphenyl-äthylendiamin mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) und konz. Schwefelsäure zuerst bei 30—35°, dann bei 80° (BENNETT, *Soc.* **115**, 577). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Aceton),

citronengelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 213° (unkorr.; Zers.). Leicht löslich in Nitrobenzol, schwer in Aceton und Essigester, sonst unlöslich. — Explodiert beim Erhitzen. Beim Erhitzen mit konz. Natronlauge entsteht Pikrinsäure.

2.3.4.6 - Tetranitro - anilin $C_6H_3O_8N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Nitrieren von m-Nitranilin mit Salpeterschwefelsäure bei 70—80° (FLÜRSCHEIM, *C.* **1913** II, 628; D.R.P. 241697, 243079; *C.* **1912** I, 184, 620; *Frdl.* **10**, 131; vgl. dazu VAN DUIN, *R.* **37**, 114). Entsteht ferner beim Nitrieren von Anilin, 3-Nitro-acetanilid, 3.4-Dinitro-anilin, 4-Nitro-anthranilsäure und 3-Nitro-anilin-sulfonsäure-(4) mit Salpeterschwefelsäure (FL.). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 26 g Anilin in 700 cm³ konz. Schwefelsäure bei —5° mit einem Gemisch aus 16 cm³ Salpetersäure (D: 1,49) und 80 cm³ konz. Schwefelsäure, fügt nach 2 Stdn. 117 g Kaliumnitrat hinzu, wobei die Temperatur nicht über 50° steigen darf, erwärmt das Reaktionsgemisch nach 24 Stdn. $1^1/_2$ Stdn. auf 50° und bewahrt es dann 24 Stdn. bei Zimmertemperatur auf (v. D., *R.* **37**, 115). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 216—217° (unkorr.; Zers.) (FL.), 220° (v. D.). D: 1,867; ist schwach hygroskopisch; löslich in 6 Tln. siedendem Aceton, in 3 Tln. o-Nitrotoluol bei 140°, in 24 Tln. siedendem Xylol, in 3 Tln. Nitroxylol bei 150°; löslich in Eisessig und Nitrobenzol, schwer löslich in Chloroform, Ligroin und Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser (FL.). — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren (v. D.). Verpufft bei raschem Erhitzen bei 222°; Beständigkeit gegen Hitze und Empfindlichkeit gegen Stoß: FL. Wird durch Wasserdampf bei 100° sehr langsam zersetzt (FL.). Beim Erwärmen mit feuchtem Aceton (v. D.), beim Kochen mit Wasser oder beim Behandeln mit Natriumacetat in wäßr. Aceton (FL.) entsteht 2.4.6-Trinitro-3-amino-phenol. Beim Kochen mit Methanol oder Alkohol erhält man 2.4.6-Trinitro-3-amino-anisol bezw. 2.4.6-Trinitro-3-amino-phenetol (FL.). Beim Kochen mit Anilin oder m-Nitranilin in Benzol entsteht 2.4.6-Trinitro-3-amino-diphenylamin bezw. 2.4.6.3′-Tetranitro-3-amino-diphenylamin (v. D., *R.* **38**, 94). — Verwendung als Sprengstoff: FL., *Z. ges. Schieß-Sprengstoffwesen* **8** [1913], 187; D.R.P. 241697; *C.* **1912** I, 184; vgl. a. R. ESCALES, Nitrosprengstoffe [Leipzig 1915], S. 374; R. ESCALES, A. STETTBACHER, Initialexplosivstoffe [Leipzig 1917], S. 253, 307.

(Formel: NH_2; O_2N, NO_2, NO_2, NO_2 am Benzolring)

Essigsäure-[2.3.4.6-tetranitro-anilid], 2.3.4.6 - Tetranitro - acetanilid, N - Acetyl-2.3.4.6-tetranitro-anilin $C_8H_5O_9N_5 = (O_2N)_4C_6H\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2.3.4.6-Tetranitro-anilin mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure (FLÜRSCHEIM, D.R.P. 241697; *C.* **1912** I, 184). — F: ca. 170° (Zers.). — Verwendung zur Herstellung von Sprengstoffen: FL.

N - Nitro - N - methyl - 2.3.4.6 - tetranitro - anilin, N-Methyl-N.2.3.4.6-pentanitro-anilin, Methyl-[2.3.4.6-tetranitro-phenyl]-nitramin $C_7H_4O_{10}N_6 = (O_2N)_4C_6H\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$ *(S. 771)*. Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 2551 cal/g (RUBZOW, SSEWERJANOW, Ж. **50**, 143; *C.* **1923** III, 663). — Liefert beim Erwärmen mit wäßr. Ammoniak (D: 0,890 bis 0,903) Methyl-[2.4.6-trinitro-3-amino-phenyl]-nitramin; bei längerer Einw. einer beinahe gesättigten Ammoniak-Lösung bildet sich 2.4.6-Trinitro-m-phenylendiamin (VAN ROMBURGH, SCHEPERS, *Akad. Amsterdam Versl.* **22** [1913], 297). Bei Einw. von Diisopropylamin entsteht das Diisopropylaminsalz des 2.4.6-Trinitro-3-methylnitramino-phenols; reagiert analog mit Piperidin, Pyridin und Chinolin (v. R., SCH.). Gibt mit p-Nitranilin in siedendem Benzol 2.4.6.4′-Tetranitro-3-methylnitramino-diphenylamin und eine bei 235° (korr.) schmelzende braune Verbindung (VAN DUIN, VAN LENNEP, *R.* **38**, 367). — Verwendung zur Herstellung von Sprengstoffen: FLÜRSCHEIM, D.R.P. 241697; *C.* **1912** I, 184.

N - Nitro-N-äthyl-2.3.4.6-tetranitro-anilin, N-Äthyl-N.2.3.4.6-pentanitro-anilin, Äthyl - [2.3.4.6-tetranitro-phenyl] -nitramin $C_8H_6O_{10}N_6 = (O_2N)_4C_6H\cdot N(NO_2)\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit in verd. Salpetersäure auf 3.4-Dinitro-diäthylanilin und nachfolgendem Behandeln des Reaktionsproduktes mit Salpetersäure (D: 1,49) und Schwefelsäure (VAN ROMBURGH, SCHEPERS, *Akad. Amsterdam Versl.* **22** [1913], 299). — Krystalle. F: 96°. Löslich in Benzol und Toluol. — Spaltet beim Erhitzen mit Basen Äthylamin ab. Liefert beim Kochen mit Wasser 2.4.6-Trinitro-3-äthyl-nitramino-phenol. Beim Erhitzen mit Äthylamin auf 50—60° im Rohr entsteht 2.4.6-Trinitro-1.3-diäthylamino-benzol.

2. Amine C_7H_9N.

1. ***2-Amino-1-methyl-benzol, 2-Amino-toluol, 2-Methyl-anilin, o-Toluidin*** $C_7H_9N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 772)*.

B. Durch Reduktion von o-Nitro-toluol mit Natriumhypophosphit in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von schwammigem Kupfer (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 7, 954). Durch Überleiten von o - Nitro - toluol - Dampf mit überschüssigem Wasserstoff über feinverteiltes Silber bei 230—250° (BASF, D. R. P. 263396; *C.* **1913** II, 831; *Frdl.* **11**, 146)

oder feinverteiltes Kupfer bei 200—220° (BASF, D. R. P. 282568; *C.* **1915** I, 643; *Frdl.* **12**, 113). In geringer Menge beim Leiten von o-Nitro-toluol über Bariumoxyd bei 265—270° (ZEREWITINOW, OSTROMYSSLENSKI, *B.* **44**, 2408). Zur Bildung von o-Toluidin bei der elektrolytischen Reduktion von o-Nitro-toluol vgl. Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 295841; *C.* **1917** I, 295; *Frdl.* **13**, 255. Beim Überleiten von o-Chlor-toluol-Dampf mit Ammoniak über feinverteiltes Nickel bei ca. 300° entsteht o-Toluidin in geringer Menge (WIBAUT, *C.* **1916** II, 380). Aus 2-Amino-3-methyl-benzoesäure beim Erhitzen auf 200° (FREUNDLER, *Bl.* [4] **1**, 222) oder bei der Destillation mit Calciumoxyd (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **45**, 445).

Physikalische Eigenschaften.

Die α-Form erstarrt bei —24,4°, die β-Form bei —16,25° (TIMMERMANS, *C.* **1914** I, 619; **1921** III, 289). F: —24,3° (BASKOW, Ж. **45**, 1612; *C.* **1914** I, 134). Kp_{80}: 121° (korr.) (TI., *C.* **1921** III, 289); $Kp_{733,5}$: 197,0—197,1° (SSACHANOW, PRSHEBOROWSKY, *Z. El. Ch.* **20**, 40); Kp_{760}: 200,7° (korr.) (TI., *C.* **1914** I, 619). $D_{15}^{18,5}$: 1,000 (DOBROSSERDOW, Ж. **43**, 124; *C.* **1911** I, 955); D_4^{20}: 0,9989 (BIRON, MORGULEWA, Ж. **45**, 1995; *C.* **1914** I, 1051); D_4^{25}: 0,9865 (BI., NIKITIN, JACOBSON, Ж. **45**, 2007; *C.* **1914** I, 1052); D_4^{25}: 0,9700 (THOLE, *Soc.* **103**, 320). D_4^t zwischen 18,0° (1,0002) und 77,4° (0,9515): KREMANN, MEINGAST, GUGL, *M.* **35**, 1297; KR., MEI., *M.* **35**, 1359. Kompressibilität zwischen 100 und 500 megabar bei 20°: $41,4 \times 10^{-6}$ cm^2/megadyn (RICHARDS, STULL, MATHEWS, SPEYERS, *Am. Soc.* **34**, 989). Viscosität bei 25°: 0,0376 (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1012); bei 55°: 0,01711 (TH.); bei 130°: 0,00550 g/cm sec (MU., TH., D.). Oberflächenspannung zwischen —20° (43,4 dyn/cm) und 172° (23,7 dyn/cm): JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 149; zwischen 18° (37,6 dyn/cm) und 65,5° (34,0 dyn/cm): KR., MEI., *M.* **35**, 1359; vgl. ferner MORGAN, STONE, *Am. Soc.* **35**, 1516. Spezifische Wärme zwischen 15° und 64,5°: 0,49 cal/g (KR., MEI., G., *M.* **35**, 1304). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes, der unverdünnten Substanz und der alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* **97**, 1551. Fluorescenzspektrum der Lösungen in Alkohol und alkoh. Salzsäure: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 51. Dielektr.-Konst. bei 19,25° (für λ = 60 cm): 6,03 (DOBROSSERDOW, Ж. **43**, 124; *C.* **1911** I, 955). Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.*, No. 4 [1910], S. 69; LIPPMANN, *Z. El. Ch.* **17**, 15. Magnetische Suscoptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **7**, 23; *A. ch.* [8] **19**, 59.

Die gesättigte wäßr. Lösung enthält bei 25° 0,14 Mol/l (SIDGWICK, *C.* **1910** I, 1828). Erhöhung der Löslichkeit in Wasser durch o-Toluidin-hydrochlorid: S. Zustandsdiagramm des ternären Systems mit Wasser und Alkohol bei 0°: BONNER, *J. phys. Chem.* **14**, 784. Kryoskopisches Verhalten in Nitrobenzol: BÖESEKEN, VAN DER EERDEN, *R.* **33**, 314. Thermische Analyse des binären Systems mit Benzoesäure (Eutektikum bei —32° und 5 Mol-% Benzoesäure; Umwandlungspunkt bei 6,8°): BASKOW, Ж. **45**, 1613; *C.* **1914** I, 134. Dichte von Gemischen mit Phenol bei 35°: BIRON, NIKITIN, JACOBSON, Ж. **45**, 2007; *C.* **1914** I, 1052; mit Anilin bei 20°: B., MORGULEWA, Ж. **45**, 1996; *C.* **1914** I, 1051. Dichte und Viscosität einer Lösung in Amylacetat bei 25°: THOLE, *Soc.* **103**, 320. Dichte, Viscosität und Oberflächenspannung binärer Gemische mit Nitrobenzol und m-Kresol: KREMANN, MEINGAST, GUGL, *M.* **35**, 1255, 1260, 1288, 1297, 1382, 1385; KR., MEI., *M.* **35**, 1341, 1359. Oberflächenspannung der wäßr. Lösung: BERCZELLER, *Bio. Z.* **66**, 205. Capillarer Aufstieg der wäßr. Lösung in Filtrierpapier: SKRAUP, PHILIPPI, *M.* **32**, 366. Spezifische Wärme von Gemischen mit m-Kresol: KR., MEI., G., *M.* **35**, 1307. Wärmetönung beim Vermischen mit Nitrobenzol und m-Kresol: KR., MEI., G., *M.* **35**, 1321, 1316. — Farbstärke und Absorptionsspektrum binärer Gemische mit Nitrobenzol und o-Nitro-toluol: BI., MO., Ж. **46**, 1605; *C.* **1915** II, 268. Elektrische Doppelbrechung von Gemischen mit Benzol: LIPPMANN, *Z. El. Ch.* **17**, 15. Elektrische Leitfähigkeit der Gemische von o-Toluidin mit Tetraäthylammoniumjodid, o-Toluidinhydrobromid, o-Toluidinhydrojodid und α-Brom-buttersäure bei 25°, mit Silbernitrat bei 99°: SSACHANOW, PRSHEBOROWSKY, *Z. El. Ch.* **20**, 40. Elektrische Leitfähigkeit von Gemischen mit Benzoesäure bei 75°, 100° und 125°: BASKOW, Ж. **45**, 1631; *C.* **1914** I, 135. Potentialdifferenzen an der Grenze gegen wäßr. Salzlösungen: BEUTNER, *Am. Soc.* **35**, 349; *Z. El. Ch.* **19**, 472; *Ph. Ch.* **87**, 397, 405. Zerstäubungselektrizität von o-Toluidin enthaltenden Gemischen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] **40**, 242; **51**, 544.

Chemisches Verhalten.

Oxydation von o-Toluidin durch Chlorsäure zu Toluprotoemeraldin (S. 375) und ähnlichen Stoffen: GREEN, WOODHEAD, *Soc.* **97**, 2402; DATTA, CHOUDHURY, *Am. Soc.* **38**, 1081. Mit einem geringen Überschuß von Chlorsäure findet eine explosionsartige Zersetzung statt (D., CH.). Über die Oxydation zu „o-Toluidinschwarz" bei Einw. von überschüssigem Kaliumpersulfat bei Zimmertemperatur vgl. D., SEN, *Am. Soc.* **39**, 749. Liefert bei der Hydrierung in essigsaurer Lösung in Gegenwart von Salzsäure und kolloidalem Platin bei 23° als Hauptprodukt 2 stereoisomere Formen des 2-Methyl-cyclohexylamins; außerdem entstehen geringere Mengen von 2 stereoisomeren Bis-[2-methyl-cyclohexyl]-aminen (SKITA, BERENDT, *B.* **52**, 1532); bei 55° war die Ausbeute an Bis-[2-methyl-cyclohexyl]-aminen etwas größer als die

an 2-Methyl-cyclohexylaminen (SK., B.). Gibt beim Erhitzen mit Schwefel und o-Toluidinhydrochlorid bezw. mit Schwefel und konz. Salzsäure auf 180—190° das Hydrochlorid des Bis-[4-amino-3-methyl-phenyl]-trisulfids (HODGSON, *Soc.* **101**, 1695; vgl. CHILD, SMILES, *Soc.* **1926**, 2697 Anm.). Wärmetönung bei der Diazotierung mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung: SWIETOSLAWSKI, Ж. **43**, 1078; *B.* **44**, 2439. Geschwindigkeit der Diazotierung mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung: TASSILLY, *C. r.* **158**, 335, 490; *Bl.* [4] **27**, 24. Mercurierung s. u. — Setzt sich beim Überleiten mit der gleichen Gewichtsmenge Methanol über Aluminiumoxyd bei 350—400° vollständig zu Methyl-o-toluidin und Dimethyl-o-toluidin um (MAILHE, DE GODON, *C. r.* **166**, 565). Bei mehrstündigem Erhitzen mit molekularen Mengen Alkohol und Zinkchlorid auf 270—280° wird 2-Methyl-4-äthyl-anilin erhalten (BENZ, *B.* **15**, 1650; WILLGERODT, JAHN, *A.* **385**, 328). Bei der Kondensation mit Glycerin in Gegenwart von H_2SnCl_6 und konz. Schwefelsäure, zuletzt bei 120°, bildet sich 8-Methylchinolin (DRUCE, *Chem. N.* **117**, 348; **119**, 272). Einw. von Formaldehyd in saurer Lösung: (NASTJUKOFF, CRONEBERG, Ж. **44**, 1200; *C.* **1912** II, 2071; D.R.P. 308839; *C.* **1918** II, 999; *Frdl.* **13**, 245; C., Ж. **48**, 305; *C.* **1924** I, 2422). Liefert beim Behandeln mit etwas weniger als 1/2 Mol Rongalit in salzsaurer Lösung bei Zimmertemperatur die Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_2H + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$(?) (s. S. 378) (BINZ, MARX, *B.* **43**, 2345); Verhalten bei Einw. größerer Mengen Rongalit: B., M. Beim Erwärmen von o-Toluidin mit Rongalit und Formaldehyd in salzsaurer Lösung wird Bis-[4-amino-3-methyl-benzyl]-sulfon erhalten (BINZ, LIMPACH, JANSSEN, *B.* **48**, 1075). Gleichgewicht der Reaktion $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + HCO_2H \rightleftharpoons CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHO + H_2O$ in wäßr. Pyridin bei 100°: DAVIS, *Ph. Ch.* **78**, 362; D., RIXON, *Soc.* **107**, 733. o-Toluidin liefert beim Behandeln mit 2 Mol Mercuriacetat in verd. Alkohol 3.5-Bis-acetoxymercuri-2-amino-toluol; bei Einw. von 3 Mol o-Toluidin auf 1 Mol Mercuriacetat entsteht 5-Acetoxymercuri-2-amino-toluol (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* **45**, 2809). Bei Einw. von 3 Mol o-Toluidin auf 1 Mol Phthalylchlorid in Äther bei —10° erhält man N-o-Tolyl-phthalimid (Syst. No. 3210) und 3-o-Tolylimino-phthalid (Syst. No. 2479) (KUHARA, KOMATSU, *C.* **1911** I, 1509). Geschwindigkeit der Bildung von Milchsäure-o-toluidid aus Milchsäure und o-Toluidin in Gegenwart von wenig Wasser bei 100°: ELBS, *J. pr.* [2] **83**, 4, 6. o-Toluidin liefert mit Allylsenföl in Alkohol N-Allyl-N'-o-tolyl-thioharnstoff (DIXON, *Soc.* **55**, 622; PRAGER, *B.* **22**, 2998); beim Kochen mit Allylsenföl ohne Lösungsmittel entstehen N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff und Allylamin (ROSSI, *G.* **44** II, 266). Einw. von Benzolsulfonsäurechlorid in absol. Äther: SCHWARTZ, DEHN, *Am. Soc.* **39**, 2448. — Verwendung von o-Toluidin zur Darstellung von Farbstoffen: *Schultz, Tab.* 7. Aufl. Bd. II, S. 388.

Salze und additionelle Verbindungen des o-Toluidins.

Salze mit einfachen anorganischen Säuren, N-Metallderivate und Verbindungen mit Metallsalzen und komplexen Säuren.

$C_7H_9N + HCl$. Capillarer Aufstieg der wäßr. Lösung in Filtrierpapier: SKRAUP, PHILIPPI, *M.* **32**, 366. Potentialdifferenz an der Grenze der wäßr. Lösung gegen o-Toluidin-salicylat in o-Kresol: BEUTNER, *Z. El. Ch.* **19**, 322. — $C_7H_9N + HClO_3$. *B.* Durch Zusatz von Chlorsäure zu überschüssigem o-Toluidin (DATTA, CHOUDHURY, *Am. Soc.* **38**, 1080). Tafeln (aus Alkohol). Explodiert bei 88° (D., CH.). Verbrennt in Berührung mit einer Flamme explosionsartig (D., CH.). Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft dunkel (D., CH.). Über die Oxydation zu „o-Toluidinschwarz" vgl. Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, D.R.P. 285955; *C.* **1915** II, 371; *Frdl.* **12**, 534. — $C_7H_9N + HClO_4$. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (D., CHATTERJEE, *Soc.* **115**, 1008). — Verbindung von o-Toluidinmalonat mit Kupfermalonat $2C_7H_9N + C_3H_4O_4 + CuC_3H_2O_4 + 5H_2O$. Blaugrüne Krystalle. Gibt bei 100° das Krystallwasser ab und wird grün (GRÜNWALD, *J. pr.* [2] **88**, 175). — $C_7H_9N + HBr + AuBr_3$. Mikroskopische gelbe Prismen oder schwarze Krystalle. Verharzt beim Umkrystallisieren (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 384). — Calcium-di-o-toluidid, Calcium-o-toluidid $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2Ca$. *B.* Durch Kochen von o-Toluidin mit 1/2 Mol Calciumhydrid unter Luftabschluß bis zum Aufhören der Wasserstoff-Entwicklung (EBLER, D.R.P. 283597; *C.* **1915** I, 1102; *Frdl.* **12**, 122). Spröde Masse. — $2C_7H_9N + ZnCl_2$. *B.* Durch Erhitzen von o-Toluidin und Zinkchlorid unter Zusatz von Resorcin oder Hydrochinon auf 210—280° (MOTYLEWSKI, *Anz. Akad. Wiss. Krakau* **1916** [2 A], 169). Krystalle (aus Alkohol). F: 227°. Unlöslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Wird durch Wasser, Säuren und Alkalien zersetzt. — $C_7H_9N + C_6H_5 \cdot NH_2 + ZnCl_2$. *B.* Durch Erhitzen von o-Toluidin, Anilin und Zinkchlorid unter Zusatz von Resorcin oder Hydrochinon auf 210° bis 280° (Mo.). Krystalle (aus Alkohol). F: 218°. — $2C_7H_9N + ZnBr_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 220—221° (Mo.). — $C_7H_9N + C_6H_5 \cdot NH_2 + ZnBr_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 222—223° (Mo.). — $2C_7H_9N + ZnI_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 200—201° (Mo.). — $C_7H_9N + C_6H_5 \cdot NH_2 + ZnI_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 207—207,5° (Mo.) — $2C_7H_9N + 2HCl + SnCl_2$. Nadeln. F: 164°. Leicht löslich in kaltem Wasser (DRUCE, *Soc.* **113**, 716; *Chem. N.* **118**, 88). — $2C_7H_9N + 2HCl + SnCl_4 + H_2O$. *B.* Man reduziert o-Nitro-toluol durch Erhitzen

mit Zinn in salzsaurer Lösung und setzt dem Reaktionsgemisch o-Toluidin zu (Dr., *Chem. N.* **118**, 88). Blaßrote Nadeln. Zersetzt sich bei 210° (Dr., *Soc.* **113**, 716; *Chem. N.* **118**, 88). — $3 C_7H_9N + 3 HCl + SnCl_4 + 2 H_2O$. Krystalle. F: 92° (Dr., *Chem. N.* **118**, 88). — $C_7H_9N + SbCl_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Bleibt beim Kochen mit 90%igem Alkohol unverändert (May, *Soc.* **99**, 1384). — $2C_7H_9N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe Krystalle (Gutbier, Flury, *J. pr.* [2] **86**, 157). — $2C_7H_9N + 2HBr + TeBr_4$. Bräunlichrote Krystalle. Ist an der Luft beständig (G., Fl., *J. pr.* [2] **86**, 162). — $6C_7H_9N + 6HCl + FeCl_2 + xH_2O$(?). Krystalle (McKenzie, *Am.* **50**, 333). — $3C_7H_9N + 3HCl + FeCl_3 + 6H_2O$. Dichroitische (rötlichgelb bis hellgelb) Nadeln (McK., *Am.* **50**, 332). — $6C_7H_9N + 6HCl + FeCl_3 + 3H_2O$. Rötlichgelbe Nadeln (aus konz. Salzsäure). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus verd. Salzsäure, ebenso beim Behandeln mit Alkohol, Äther oder Wasser (McK., *Am.* **50**, 319). — Verbindung von o-Toluidinmalonat mit Nickelmalonat $2C_7H_9N + C_3H_4O_4 + NiC_3H_2O_4 + aq$. Auf Zusatz von Alkohol zur wäßr. Lösung fällt das wasserfreie Salz aus, das an der Luft Wasser anzieht und zerfließt (Grünwald, *J. pr.* [2] **88**, 177). Sehr leicht löslich in Wasser (Gr.). Zersetzt sich beim Erhitzen auf 100° (Gr.). — $2 C_7H_9N + 2HCl + OsCl_4$. Rhombische Nadeln; dichroitisch (braunrot bis gelbrot). Leicht löslich in Alkohol, Wasser und verd. Salzsäure (Gu., *B.* **44**, 309). — $2C_7H_9N + 2HBr + OsBr_4$. Rotbraune Nadeln (Gu., Mehler, *Z. anorg. Ch.* **89**, 327). — $2C_7H_9N + 2HBr + PtBr_4$. Gelbrote Nadeln. Sintert ab 222°, schmilzt bei schnellem Erhitzen gegen 225—226° (unkorr.; Zers.) (Gu., *B.* **43**, 3231).

Salze und additionelle Verbindungen aus o-Toluidin und organischen Stoffen, die an früheren Stellen dieses Handbuches abgehandelt sind.

Über die Anordnung der nachfolgenden Verbindungen vgl. bei Anilin S. 143.

Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-stilben $C_7H_9N + C_{14}H_9O_6N_3$. Rote Blättchen. F: ca. 120°. Verwittert an der Luft allmählich zu einem gelben Pulver (Pfeiffer, *A.* **412**, 306). — Salz des 6-Chlor-2.4-dinitro-3-oxy-toluols. Orangegelbe Nadeln. F: 78° (v. Walther, Zipper, *J. pr.* [2] **91**, 414). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (v. W., Z.). — Salz der Dichloressigsäure $C_7H_9N + C_2H_2O_2Cl_2$. Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol und verd. Alkohol: Goldschmidt, *Z. El. Ch.* **22**, 14. — Salz der α.α.β-Trichlorbuttersäure $C_7H_9N + C_4H_5O_2Cl_3$. Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol und verd. Alkohol: Goldschmidt, *Z. El. Ch.* **22**, 14. — Saures Malonat $C_7H_9N + C_3H_4O_4$. Prismen. Zersetzt sich bei 108°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (Grünwald, *J. pr.* [2] **88**, 169). — Verbindung des Malonats mit Kupfermalonat s. S. 374; mit Nickelmalonat (s. o.). — Salz der Bernsteinsäure $C_7H_9N + C_4H_6O_4$. Prismen. Zersetzt sich bei 60°. Färbt sich an der Luft schwach rosa (Gr., *J. pr.* [2] **88**, 170). — Salz der Fumarsäure $C_7H_9N + C_4H_4O_4$. Blättchen. Zersetzt sich bei 150°. Sehr wenig löslich in Wasser (Gr., *J. pr.* [2] **88**, 171). — Salz der Salicylsäure. Potentialdifferenzen an der Grenze der Lösung in o-Kresol gegen wäßr. Salzlösungen: Beutner, *Z. El. Ch.* **19**, 322. — Salz der Äpfelsäure $C_7H_9N + C_4H_6O_5$. Blättchen. Zersetzt sich bei 120°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther (Gr., *J. pr.* [2] **88**, 170). — Salze der d-Weinsäure. $2C_7H_9N + C_4H_6O_6$. $[\alpha]_D^{15}$: +15,6° (in Wasser; c = 3,6) (Casale, *R. A. L.* [5] **26** I, 436; *G.* **47** I, 194). Über das Drehungsvermögen in 50%igem Alkohol vgl. Minguin, *A. ch.* [8] **25**, 148; M., Wohlgemuth, *C. r.* **147**, 980. — $C_7H_9N + C_4H_6O_6$. $[\alpha]_D^{15}$: +16,3° (in Wasser; c = 2,6) (C., *R. A. L.* [5] **26** I, 436; *G.* **47** I, 194). Über das Drehungsvermögen in 50%igem Alkohol vgl. M., *A. ch.* [8] **25**, 148; M., W., *C. r.* **147**, 980.

Umwandlungsprodukt des o-Toluidins.

Toluprotoemeraldin $C_{56}H_{56}N_8$ (Konstitution analog dem Protoemeraldin, S. 147). *B.* Bei der Oxydation von o-Toluidinhydrochlorid mit Natriumchlorat in Wasser in Gegenwart von Vanadiumchlorid bei Zimmertemperatur (Green, Woodhead, *Soc.* **97**, 2401). — Violettblaues Pulver. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, leicht löslich in Pyridin mit blauer Farbe, in 60%iger Ameisensäure und in 80%iger Essigsäure mit grüngelber Farbe. Auf Zusatz von Chromsäure oder Persulfat färbt sich die essigsaure Lösung erst blau, schließlich violett. Verbraucht bei der Titration mit Titantrichlorid die zwei Äquivalenten Wasserstoff entsprechende Menge.

Funktionelle Derivate des o-Toluidins.

Kupplungsprodukte aus o-Toluidin und acyclischen sowie isocyclischen Mono- und Polyoxy-Verbindungen.

Methyl-o-toluidin $C_8H_{11}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 784)*. *B.* In geringerer Menge neben Dimethyl-o-toluidin beim Überleiten eines Gemisches gleicher Gewichtsteile o-Toluidin und Methanol über Aluminiumoxyd bei 350—400° (Mailhe, de Godon, *C. r.* **166**, 565). Durch Erhitzen von N.N'-Dimethyl-N.N'-di-o-tolyl-harnstoff mit konz. Salzsäure auf 160°

(RASSOW, REUTER, *J. pr.* [2] **85**, 495). — Kp: 206° (WITT, UERMÉNYI, *B.* **46**, 303). D_4^{55}: 0,9500 (THOLE, *Soc.* **103**, 320). Viscosität bei 55°: 0,01171 g/cmsec (TH.). — Geht beim Überleiten mit Methanol über Aluminiumoxyd bei 350—400° in Dimethyl-o-toluidin über (M., DE G.). Liefert beim Erwärmen mit einem großen Überschuß an Formaldehyd in salzsaurer Lösung auf dem Wasserbad geringe Mengen 4-Methylamino-3-methyl-benzylalkohol (v. BRAUN, KRUBER, AUST, *B.* **46**, 3059). Gibt beim Erhitzen mit Magnesium und Methyljodid, anfangs am Rückflußkühler, später auf 200° und schließlich unter 28 Atm. Kohlensäuredruck auf 210° geringe Mengen 4-Methylamino-3-methyl-benzoesäure und sehr wenig 2-Methylamino-3-methyl-benzoesäure (?) (HOUBEN, FREUND, *B.* **46**, 3837).

Dimethyl-o-toluidin $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 785)*. *B.* Durch Überleiten von o-Toluidin oder Methyl-o-toluidin mit Methanol über Aluminiumoxyd bei 350—400° (MAILHE, DE GODON, *C. r.* **166**, 565). Trennung von Dimethylanilin, Dimethyl-m-toluidin, Dimethyl-p-toluidin und Methyl-o-toluidin durch längeres Erwärmen mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung auf dem Wasserbad, wobei nur Dimethyl-o-toluidin unangegriffen bleibt: v. BRAUN, AUST, *B.* **47**, 261. — Erstarrt beim Abkühlen glasig (TIMMERMANS, *C.* **1914** I, 619). Kp: 184,8—185,2° (korr.) (v. B., AU.); Kp_{760}: 185,35° (korr.) (TI.). D_{15}^{20}: 0,9300 (DOBROSSERDOW, Ж. **43**, 125; *C.* **1911** I, 955); $D_4^{20,4}$: 0,9252—0,9261 (v. B., AU., *B.* **47**, 262); D_4^{55}: 0,9003 (THOLE, *Soc.* **103**, 320). Viscosität bei 55°: 0,00881 g/cmsec (TH.). n_D^{20}: 1,5153 bis 1,5155 (v. B., AU.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol und alkoh. Salzsäure: LEY, *C.* **1919** I, 947. Fluorescenzspektrum der Lösungen in Alkohol und alkoh. Salzsäure: L., v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 52. Farbintensität und Absorptionsspektrum der binären Gemische mit Nitrobenzol und o-Nitro-toluol: BIRON, MORGULEWA, Ж. **46**, 1607; *C.* **1915** II, 268. Dielektr.-Konst. bei 19,5° (für $\lambda = 60$ cm): 3,37 (Do.). — Addition von Bromwasserstoff: EPHRAIM, HOCHULI, *B.* **48**, 635. Beim Kochen von Dimethyl-o-toluidin mit Schwefel erhält man hauptsächlich o-Toluidin, außerdem geringere Mengen 4-Methylbenzthiazol (Syst. No. 4195) und N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff (RASSOW, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 221). Geschwindigkeit der Reaktionen mit Allylbromid und Benzylbromid in absol. Alkohol bei 40°: THOMAS, *Soc.* **103**, 598, 600. Reagiert mit Formaldehyd nur bei langdauerndem Erhitzen mit einem großen Überschuß in salzsaurer Lösung auf 100° unter Bildung von 4-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2989; vgl. v. B., AU.). Liefert beim Erhitzen mit Bromessigsäureäthylester auf 180° [Methyl-o-toluidino]-essigsäureäthylester (ÖCHSLIN, *A. ch.* [9] **1**, 245). Beim Erhitzen mit Phosgen und Aluminiumchlorid auf 160° erhält man hauptsächlich N.N'-Dimethyl-N.N'-di-o-tolyl-harnstoff und Methylchlorid; daneben entsteht in sehr geringer Menge o-Toluidin-carbonsäure-(x)-[methyl-o-toluidid] (RASSOW, REUTER, *J. pr.* [2] **85**, 492). Liefert beim Erhitzen mit 4-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol und Zinkchlorid auf 180° 4.4'-Dimethylamino-3.3'-dimethyldiphenylmethan (v. BRAUN, KRUBER, AUST, *B.* **46**, 3066). — Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* **65**, 77. — Farbreaktionen: RASSOW, REUTER, *J. pr.* [2] **85**, 492.

Hydrochlorid. Zerfließliche Krystalle. F: 156—157° (RASSOW, REUTER, *J. pr.* [2] **85**, 492). Potentialdifferenzen an der Grenze der wäßr. Lösung gegen verschiedene organische Verbindungen: BEUTNER, *Ph. Ch.* **87**, 405. — $C_9H_{13}N + HBr + AuBr_3$. Rote Krystalle (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 385). — $2\,C_9H_{13}N + 2\,HCl + TeCl_4$. Gelbe rhombische Krystalle (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 176). — $2\,C_9H_{13}N + 2\,HBr + TeBr_4$. Rote Nadeln oder hellgranatrote monokline Prismen (G., FL., *Z. anorg. Ch.* **86**, 188). — $2\,C_9H_{13}N + 2\,HCl + PdCl_2$. Braunrote Krystalle (aus Alkohol). Krystallographisches: G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 142. — $2\,C_9H_{13}N + 2\,HBr + PdBr_2$. Dunkelcarminrote Krystalle (aus Alkohol). Krystallographisches: G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 153. — $2\,C_9H_{13}N + 2\,HBr + OsBr_4$. Schwarze Krystalle (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 327). — $2\,C_9H_{13}N + 2\,HCl + IrCl_4$. Dunkelrote Krystalle (G., OTTENSTEIN, *Z. anorg. Ch.* **89**, 350). — $2\,C_9H_{13}N + 2\,HBr + PtBr_4$. Rote Tafeln. Die Lösungen zersetzen sich beim Erwärmen (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 420).

Trimethyl-o-tolyl-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ *(S. 786)*. Bei der Oxydation des methylschwefelsauren Salzes, des Nitrats oder Sulfats mit Kaliumpermanganat in Wasser entsteht Trimethyl-o-benzbetain (Syst. No. 1894) (VORLÄNDER, JANECKE, *B.* **52**, 312). Das Nitrat gibt bei wiederholtem Abdampfen mit Salpetersäure (D: 1,51) auf dem Wasserbad oder besser beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,51) Trimethyl-[5-nitro-2-methyl-phenyl]-ammoniumnitrat (V., SIEBERT, *B.* **52**, 298). — Tribromid. Goldgelb (V., SIE., *B.* **52**, 298). — Jodid $C_{10}H_{16}N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 209° (v. BRAUN, *B.* **49**, 1107). — Nitrat $C_{10}H_{16}N \cdot NO_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: ca. 175° (V., SIE.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol bei Zimmertemperatur, schwer in Alkohol bei 0°. Liefert beim Kochen mit überschüssiger Natriumäthylat-Lösung Dimethyl-o-toluidin (V., SPRECKELS, *B.* **52**, 310). — Chloraurat. Gelbe Spieße (aus Wasser). F: 189° (V., SIE.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz des Chlorids. Krystalle (aus Wasser). F: ca. 192° (Zers.). Schwer löslich in Wasser (V., SIE.). — Pikrat $C_{10}H_{16}N \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Prismen oder Nadeln (aus Wasser). F: 112—114°. Schmilzt unter kochendem Wasser (V., SIE.).

Äthyl-o-toluidin $C_9H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_2H_5$ *(S. 786)*. *B.* Durch Erhitzen von o-Toluidin mit absol. Alkohol und Schwefelsäure im Autoklaven (THOMAS, *Soc.* **111**, 563). Trennung von o-Toluidin durch Kochen des Basengemisches mit Oxalsäurediäthylester, wobei Äthyl-o-toluidin unangegriffen bleibt (TH.), oder durch wiederholte Behandlung mit kleinen Mengen 96%iger Schwefelsäure und Abfiltrieren des o-Toluidin-sulfats (PRICE, *C.* **1919** I, 618). — Kp: 212—214° (WITT, UERMÉNYI, *B.* **46**, 303). D_4^{25}: 0,948 (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1012); D_4^{25}: 0,9220 (TH., *Soc.* **103**, 320). Viscosität bei 25°: 0,0198 g/cmsec (M., TH., D.), 0,0200 g/cmsec (TH., *Soc.* **105**, 2011); bei 55°: 0,0110 g/cmsec (TH., *Soc.* **103**, 320). — Gibt beim Erhitzen mit Äthyljodid und Magnesium unter 32 Atm. Kohlensäure-Druck 2-Äthylamino-3-methyl-benzoesäure (?) in geringer Menge (HOUBEN, FREUND, *B.* **46**, 3838). — Nachweis von o-Toluidin im Gemisch mit Äthyl-o-toluidin: PRICE, *C.* **1919** I, 618.

Methyl-[β-brom-äthyl]-o-toluidin $C_{10}H_{14}NBr = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Br$. *B.* Bei längerem Erwärmen von 1 Mol Methyl-o-toluidin mit 3 Mol Äthylenbromid auf dem Wasserbad (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **51**, 279). — Fast farblose Flüssigkeit. Kp_5: 118—120°. — Pikrat. Rotgelbe Krystalle. F: 90°. Leicht löslich in Alkohol.

Butyl-o-toluidin $C_{11}H_{17}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von o-Toluidin mit 2.5 Mol Butylchlorid (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **113**, 981). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{771}: 258—260°. — Reagiert mit Butylchlorid auch bei mehrtägigem Kochen nicht.

Isoamyl-o-toluidin $C_{12}H_{19}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Bei der Hydrierung von Isoamyliden-o-toluidin in Gegenwart von Nickel bei 220—230° (MAILHE, *Bl.* [4] **25**, 324). — Kp: 240—245°.

Bornyl-o-toluidin $C_{17}H_{25}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Neben Camphen beim Kochen von Bornylchlorid mit überschüssigem o-Toluidin (ULLMANN, SCHMID, *B.* **43**, 3207). — Nadeln. F: 55°. Kp_4: 160°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Petroläther. — $C_{17}H_{25}N + HCl$. Krystalle. F: 180°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

[2.4-Dinitro-phenyl]-o-toluidin, 2'.4'-Dinitro-2-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$ *(S. 787)*. Existiert nach HANTZSCH (*B.* **43**, 1654, 1665) in 4 festen Formen. — Stabile gelbe Form. Prismen. F: 129° (H., *B.* **43**, 1665, 1675). Ist die beständigste Modifikation; entsteht aus den 3 folgenden Formen beim Erhitzen. Die labile gelbe Form, die unbeständigste der 4 Modifikationen, schmilzt bei 120—121° (H., *B.* **43**, 1675). Stabile orangerote Form. F: 121° (H., *B.* **43**, 1654, 1676). Labile orangerote Form. Geht bei 110° in die stabile gelbe Form über, ohne zu schmelzen (H., *B.* **43**, 1654, 1676). — Die Lösungen der 4 Formen sind orangerot; aus ihnen lassen sich je nach den Bedingungen die 4 beschriebenen Formen ausfällen (H., *B.* **43**, 1666, 1676). Die Lösungen der 4 Modifikationen zeigen gleiche Lichtabsorption und gleichen Brechungsindex (H., *B.* **43**, 1654, 1665). Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol und Chloroform: H., *B.* **43**, 1682. Quantitative Bestimmung der Absorption in Chloroform, Eisessig und Aceton: H., *B.* **43**, 1655. Dichte und Brechungsindex von Lösungen in Chloroform bei 20°: H., *B.* **43**, 1655.

Pikryl-o-toluidin, 2'.4'.6'-Trinitro-2-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{10}O_6N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$ *(S. 787)*. F: 163° (HANTZSCH, *B.* **43**, 1678). Ist im Äther-Kohlensäure-gemisch gelb, bei Zimmertemperatur orangerot. Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol und alkoh. Natriumäthylat-Lösung: H., LISTER, *B.* **43**, 1687.

Methyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-o-toluidin, Methyl-pikryl-o-toluidin, 2'.4'.6'-Trinitro-2.N-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{12}O_6N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Orangerote Prismen. F: 164,5° (HANTZSCH, *B.* **43**, 1680). Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol: H., *B.* **43**, 1683.

Di-o-tolyl-amin, 2.2'-Dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{15}N = (CH_3\cdot C_6H_4)_2NH$ *(S. 787)*. *B.* Durch längeres Kochen von Essigsäure-o-toluidid mit 2-Brom-toluol in Nitrobenzol unter Zusatz von wasserfreiem Kaliumcarbonat, Kupferbronze und wenig Jod und folgendes Verseifen des Reaktionsproduktes mit siedender alkoholischer Kalilauge (WIELAND, SÜSSER, *A.* **392**, 176). — Öl. Kp_{12}: 185°. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton bei —15° Tetra-o-tolyl-hydrazin.

[β-Oxy-äthyl]-o-toluidin, β-o-Toluidino-äthylalkohol $C_9H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 787)*. Liefert bei der Kondensation mit 2-Chlor-benzaldehyd in Salzsäure und folgenden Oxydation einen Triphenylmethan-Farbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 278423; *C.* **1914** II, 1013; *Frdl.* **12**, 209).

Kupplungsprodukte aus o-Toluidin und acyclischen sowie isocyclischen Mono- und Polyoxo-Verbindungen.

o-Toluidino-methansulfinsäure $C_8H_{11}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_2H$ *(vgl. S. 788)*. — o-Toluidinsalz(?) $C_8H_{11}O_2NS + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$(?)[1]. *B.* Durch Behandeln von o-Toluidin mit etwas weniger als $^1/_2$ Mol Rongalit in salzsaurer Lösung bei Zimmertemperatur (BINZ, MARX, *B.* **43**, 2345; vgl. dazu B., LIMPACH, JANSSEN, *B.* **48**, 1070). Krystalle. F: 101—104°. Färbt sich beim Aufbewahren schwach gelb. Wird durch warmes Wasser teilweise zersetzt. Reduziert Indigocarmin beim Erwärmen.

o-Toluidino-methansulfonsäure, Verbindung aus o-Toluidin, Formaldehyd und schwefliger Säure $C_8H_{11}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ *(S. 788)*[2]. Das Natriumsalz geht beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd und folgenden Erwärmen des Reaktionsproduktes mit verd. Natronlauge in 4.4'.4''-Triamino-3.3'.3''-trimethyl-triphenylcarbinol über (Höchster Farbw., D. R. P. 300467, 301949; *C.* **1917** II, 579; **1918** I, 150; *Frdl.* **13**, 335, 336).

Isoamyliden-o-toluidin, Isovaleraldehyd-o-tolylimid $C_{12}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus o-Toluidin und Isovaleraldehyd in der Kälte (MAILHE, *Bl.* [4] **25**, 324). — Kp: 245—250° (M., *Bl.* [4] **25**, 324). — Zerfällt beim Überleiten über Nickel bei 430° unter Bildung von Toluol, Isovaleriansäurenitril und anderen Verbindungen (M., *A. ch.* [9] **13**, 199). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 220—230° hauptsächlich Isoamyl-o-toluidin, außerdem geringe Mengen o-Toluidin und Ammoniak (M., *Bl.* [4] **25**, 324).

Benzal-o-toluidin, Benzaldehyd-o-tolylimid $C_{14}H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$ *(S. 788)*. *B.* Durch Umsetzung von o-Toluidin mit Benzoesäure-[α-brom-benzylester] und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Natronlauge (ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* **40**, 1745). Beim Erhitzen von Benzaldehyd-o-tolylhydrazon auf 190° (CHATTAWAY, CUMMING, WILSDON, *Soc.* **99**, 1953). — Fast farbloses Öl. Kp_{72}: 210—212° (A., V.); Kp_{775}: 307—308° (LAW, *Soc.* **101**, 158); Kp: 305—310° (MAILHE, *Bl.* [4] **25**, 323). — Die Lösung in einem Gemisch von Essigester, Kaliumacetat und verd. Alkohol gibt bei der elektrolytischen Reduktion hauptsächlich Benzyl-o-toluidin (L.). Benzyl-o-toluidin entsteht ferner neben wenig Toluol und o-Toluidin beim Überleiten von Benzal-o-toluidin mit Wasserstoff über Nickel bei 220—230° (MAILHE, *Bl.* [4] **25**, 323; *A. ch.* [9] **13**, 195).

Dibromid des Benzal-o-toluidins $C_{14}H_{13}NBr_2$. *B.* Aus Benzal-o-toluidin und Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1431). — Orangefarbenes Pulver. F: 142°. Leicht löslich in Alkohol. Die alkoh. Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung von 4-Brom-2-methyl-anilin-hydrobromid.

[4-Chlor-benzal]-o-toluidin $C_{14}H_{12}NCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4Cl$ *(S. 788)*. Farblose Krystalle (aus Petroläther). F: 39° (LAW, *Soc.* **101**, 165). — Die Lösung in einem Gemisch von Äthylacetat, Kaliumacetat und verd. Alkohol liefert bei der elektrolytischen Reduktion [4-Chlor-benzyl]-o-toluidin.

[2-Nitro-benzal]-o-toluidin $C_{14}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd und o-Toluidin in Alkohol (SENIER, CLARKE, *Soc.* **105**, 1918). — Gelbe Krystalle. F: 81—81,5° (korr.). Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in Benzol färbt sich beim Belichten braun und scheidet [2-Nitroso-benzoesäure]-o-toluidid ab.

[4-Methyl-benzal]-o-toluidin, p-Toluylaldehyd-o-tolylimid $C_{15}H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methyl-benzaldehyd und o-Toluidin auf dem Wasserbad (LAW, *Soc.* **101**, 154, 162). — Kp_{765}: 325—327°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Die Lösung in einem Gemisch von Äthylacetat, Kaliumacetat und verd. Alkohol liefert bei der elektrolytischen Reduktion o-Tolyl-[4-methyl-benzyl]-amin.

Cinnamal-o-toluidin, Zimtaldehyd-o-tolylimid $C_{16}H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen molekularer Mengen Zimtaldehyd und o-Toluidin auf dem Wasserbad (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1433). — Gelbe Tafeln (aus Petroläther). F: 73°.

Dibromid des Cinnamal-o-toluidins $C_{16}H_{15}NBr_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Cinnamal-o-toluidin in Eisessig (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1433). — Orangefarbenes Pulver. F: 195°. — Liefert bei Einw. von Alkali Zimtaldehyd und 4-Brom-2-methyl-anilin.

Diphenylmethylen-o-toluidin, Benzophenon-o-tolylimid $C_{20}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}C(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Benzophenon mit o-Toluidin und wenig o-Toluidinhydrobromid in einer Kohlensäure-Atmosphäre auf 200° (REDDELIEN, *B.* **48**, 1471). — Gelbe

---

[1] Zur Konstitution vgl. auch Ergw. Bd. I, S. 302 Anm.

[2] Zur Konstitution vgl. Ergw. Bd. I, S. 303 Anm. 2.

Nadeln (aus Alkohol). F: 50—51°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, schwer in Alkohol und Petroläther. — Wird durch verd. Salzsäure schon bei Zimmertemperatur in die Komponenten gespalten.

3-o-Tolylimino-d-campher, [d-Campher]-chinon-o-tolylimid-(3) $C_{17}H_{21}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C\underset{OC}{\overset{|}{}}\!\!>C_8H_{14}$. *B.* Aus je 1 Mol linksdrehendem Campherchinon und o-Toluidin in Gegenwart von wasserfreiem Natriumsulfat auf dem Wasserbad (SINGH, MAZUMDER, *Soc.* **115**, 568). — Gelbe Prismen (aus 50%igem Alkohol). F: 120—121°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol und Aceton, löslich in Alkohol und Methanol, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +464° (in Chloroform; c = 0,7). Die Lösung in Methanol zeigt Mutarotation: Anfangsdrehung $[\alpha]_D^{24}$: +404°; Drehung nach 21 Stdn.: +398° (c = 0,8).

Benzil-mono-o-tolylimid $C_{21}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 789)*. *B.* Durch kurzes Erhitzen gleicher Gewichtsmengen Benzil und o-Toluidin in Gegenwart von Jod auf 130° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 41). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 104°. — Wird durch verd. Mineralsäuren gespalten. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

Benzil-bis-o-tolylimid $C_{28}H_{24}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch 1½-stdg. Erhitzen von Benzil mit 1,5 Tln. o-Toluidin in Gegenwart von Jod auf 130° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 41). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 143°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, leicht in Benzol. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

Kupplungsprodukte aus o-Toluidin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-Verbindungen.

[4-Oxy-benzal]-o-toluidin, [4-Oxy-benzaldehyd]-o-tolylimid $C_{14}H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 790)*. Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 171—172° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **105**, 2464). Farbänderungen beim Zerreiben, Belichten, Erwärmen und Abkühlen: S., F.

4-Chlor-1-oxy-naphthaldehyd-(2)-o-tolylimid $C_{18}H_{14}ONCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_{10}H_5Cl\cdot OH$. Orangegelbe Krystalle. F: 183° (WEIL, *B.* **44**, 3062; W., HEERDT, *B.* **55**, 230).

4-Brom-1-oxy-naphthaldehyd-(2)-o-tolylimid $C_{18}H_{14}ONBr = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_{10}H_5Br\cdot OH$. Gelbrote Nadeln. F: 188° (WEIL, *B.* **44**, 3060; W., HEERDT, *B.* **55**, 229).

[2-Oxy-3-methoxy-benzal]-o-toluidin $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus berechneten Mengen o-Toluidin und 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd in Alkohol (SENIER, SHEPHEARD, CLARKE, *Soc.* **101**, 1956). — Orangefarbene Nadeln (aus Petroläther). F: 62° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-o-toluidin, Vanillin-o-tolylimid $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 790)*. Gelbliche Tafeln (aus Petroläther). F: 113—114° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 453). Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Farbänderungen beim Zerreiben, Abkühlen und Erwärmen: S., F.

Kupplungsprodukte aus o-Toluidin und acyclischen sowie isocyclischen Mono- und Polycarbonsäuren.

Ameisensäure-o-toluidid, Form-o-toluidid $C_8H_9ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CHO$ *(S. 791)*. Geschwindigkeit und Gleichgewicht der Reaktion $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + HCO_2H \rightleftharpoons CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CHO + H_2O$ in wäßr. Pyridin bei 100°: DAVIS, *Ph. Ch.* **78**, 362; D., RIXON, *Soc.* **107**, 731. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Wasser, verd. Natronlauge, wäßr. Pyridin und wäßr. Ameisensäure bei 100°: D., *Ph. Ch.* **78**, 355, 362, 366; D., R., *Soc.* **107**, 730. Form-o-toluidid liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 360—380° o-Toluidin und Spuren Indol (MADELUNG, *B.* **45**, 1131).

N.N'-Di-o-tolyl-formamidin $C_{15}H_{16}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 791)*. *B.* Durch Erhitzen von o-Toluidin mit Orthoameisensäureäthylester auf 190° (REITZENSTEIN, BÖNITSCH, *J. pr.* [2] **86**, 63).

Essigsäure-o-toluidid, Acet-o-toluidid $C_9H_{11}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 792)*. *B.* Aus o-Toluidin und der berechneten Menge Essigsäureanhydrid (MEISENHEIMER, HESSE, *B.* **52**, 1170). Geschwindigkeit der Bildung aus o-Toluidin und Essigsäure bei 100° und in wäßr. Pyridin bei 100°: DAVIS, *Ph. Ch.* **78**, 357, 360. — Über Unterkühlung von Acet-o-toluidid in Capillarröhren vgl. BIGELOW, RYKENBOER, *J. phys. Chem.* **21**, 491. — Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 360—380° (MADELUNG, *B.* **45**, 1130) oder mit Bariumoxyd auf 360° (MA., D.R.P. 262327; *C.* **1913** II, 553; *Frdl.* **11**, 278) 2-Methyl-indol. Geschwindigkeit der Chlorierung in Eisessig bei 16°: ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1373; O., *Chem. N.* **106**, 236.

Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) bei 0° 3.5-Dinitro-2-acetamino-toluol (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **24 I**, 890). Bei der Einw. von kalter Salpetersäure (D: 1,47) entsteht neben 5-Nitro-2-acetamino-toluol bisweilen auch 4-Nitro-2-acetamino-toluol (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 1399). Wird auch bei längerem Erhitzen mit wäßr. Pyridin auf 100° nicht zersetzt (DAVIS, *Ph. Ch.* **78**, 360). Liefert beim Kochen mit wäßr. Quecksilberacetat-Lösung 2-Acetamino-5-acetoxymercuri-toluol (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* **45**, 2813).

N-o-Tolyl-nitroacetamidin (?) $C_9H_{11}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot NO_2$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH_2)\cdot CH_2\cdot NO_2$ (?). Zur Konstitution vgl. STEINKOPF, *J. pr.* [2] **81**, 116. — *B.* Aus o-Toluidin und Nitroacetonitril in Äther unter Eiskühlung (ST., *J. pr.* [2] **81**, 211). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 77—78°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Wasser, ziemlich leicht in Äther und Benzol, sehr wenig in Ligroin.

Thioessigsäure-o-toluidid, Thioacet-o-toluidid $C_9H_{11}NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot CH_3$ *(S. 793)*. *B.* Beim Erhitzen von o-Tolylsenföl mit Natrium-acetessigester (WORRALL, *Am. Soc.* **40**, 419; **46**, 2835). — Fast farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 91—92°.

Essigsäure-[äthyl-o-toluidid], N-Äthyl-[acet-o-toluidid] $C_{11}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 793)*. D^{25}: 1,0082; Viscosität bei 25°: 0,0995 g/cmsec (BAKER, *Soc.* **103**, 1663).

Essigsäure-[butyl-o-toluidid], N-Butyl-[acet-o-toluidid] $C_{13}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. Öl (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **113**, 981).

n-Capronsäure-o-toluidid $C_{13}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. F: 71° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Önanthsäure-o-toluidid $C_{14}H_{21}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. F: 68° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Caprylsäure-o-toluidid $C_{15}H_{23}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. F: 69° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Pelargonsäure-o-toluidid $C_{16}H_{25}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. F: 73° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Caprinsäure-o-toluidid $C_{17}H_{27}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_8\cdot CH_3$. F: 76° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Undecylsäure-o-toluidid $C_{18}H_{29}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_9\cdot CH_3$. F: 78° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Laurinsäure-o-toluidid $C_{19}H_{31}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{10}\cdot CH_3$ *(S. 795)*. F: 83° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Tridecylsäure-o-toluidid $C_{20}H_{33}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{11}\cdot CH_3$. F: 85° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Myristinsäure-o-toluidid $C_{21}H_{35}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{12}\cdot CH_3$. F: 88° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Stearinsäure-o-toluidid $C_{25}H_{43}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$. F: 97° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Benzoesäure-o-toluidid, Benz-o-toluidid $C_{14}H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 795)*. *B.* Beim Überleiten eines Gemisches von o-Toluidin und Benzoesäuremethylester über Aluminiumoxyd oder Thoriumoxyd bei 480—490° (MAILHE, *C.* **1919 III**, 952). — *Darst.* Man versetzt 110 g o-Toluidin in 1 l kalter 4%iger Natronlauge unter Rühren tropfenweise mit 150 g Benzoylchlorid (v. AUWERS, *B.* **52**, 1335). — Gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 360—380° 2-Phenyl-indol (MADELUNG, *B.* **45**, 1131; D.R.P. 262327; *C.* **1913 II**, 553; *Frdl.* **11**, 278). Geschwindigkeit der Chlorierung in Eisessig bei 16°: ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1373.

N-l-Menthyl-N'-o-tolyl-benzamidin $C_{24}H_{32}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_{10}H_{19}$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Benzoesäure-o-tolylimid-chlorid durch Einw. von l-Menthylamin oder aus Benzoyl-l-menthylamin durch aufeinanderfolgende Einw. von Phosphorpentachlorid und o-Toluidin (COHEN, MARSHALL, *Soc.* **97**, 331). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106—107°. $[\alpha]_D^{15}$: —105° (in Chloroform; c = 1,4—2,5). — **Hydrochlorid.** Tafeln (aus Alkohol). F: 218°. Kaum löslich in Wasser. — $2C_{24}H_{32}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystallpulver.

[2-Nitroso-benzoesäure]-o-toluidid $C_{14}H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO$. *B.* Durch Belichten einer Lösung von [2-Nitro-benzal]-o-toluidin in Benzol (SENIER, CLARKE, *Soc.* **105**, 1918). — Zersetzt sich bei 140°.

Pikryl-benzoyl-o-toluidin, N-Pikryl-N-o-tolyl-benzamid $C_{20}H_{14}O_7N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus Benzoesäure-o-tolylimid-chlorid und Natriumpikrat in Äther oder Ligroin und Wasser (MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* **48**, 389). — Hellgelbe Rhomben (aus Alkohol). F: 223—224°.

Benzoesäure-o-tolylimid-chlorid, N-o-Tolyl-benzimidchlorid $C_{14}H_{12}NCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$ *(S. 796)*. Kp_{19}: 203—205° (MUMM, VOLQUARTZ, HESSE, *B.* **47**, 753).

N.N'-Di-o-tolyl-benzamidin $C_{21}H_{20}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Erhitzen von N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff mit Benzoylchlorid im Rohr auf 170° (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 131). — Nadeln (aus Alkohol). F: 87—88°. Leicht löslich in Alkohol.

Dibenzoyl-o-toluidin, N-o-Tolyl-dibenzamid $C_{21}H_{17}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot C_6H_5)_2$ *(S. 796)*. *B.* Aus Benzoesäure-o-tolylimid-chlorid in Äther oder Ligroin und Natriumbenzoat in Wasser (MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* **48**, 387). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 111° bis 112°.

Oxalsäure-mono-o-toluidid, o-Tolyl-oxamidsäure $C_9H_9O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$ *(S. 797)*. *B.* Das o-Toluidinsalz entsteht beim Erhitzen von gleichen Mengen o-Toluidin und Oxalsäure auf 130° (MADELUNG, *B.* **45**, 3523). — Das Kaliumsalz gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 340—360° Indol-carbonsäure-(2) und 2.3-Dioxy-chinolin (M., *B.* **45**, 3524; D.R.P. 262327; *C.* **1913** II, 553; *Frdl.* **11**, 279). — Saures Toluidinsalz $2C_9H_9O_3N + C_7H_9N$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

Oxalsäure-anilid-o-toluidid, N-Phenyl-N'-o-tolyl-oxamid $C_{15}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von o-Toluidin mit Oxanilsäureäthylester auf 180—200° (SUIDA, *M.* **31**, 590). — Prismen (aus Benzol). F: 176—177°.

Oxalsäure-di-o-toluidid, N.N'-Di-o-tolyl-oxamid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 797)*. Liefert beim Erhitzen mit Natriumamylat in wenig Amylalkohol in Leuchtgas-Atmosphäre auf 360° Diindolyl-(2.2') (MADELUNG, *A.* **405**, 61; *B.* **45**, 1131; D.R.P. 262327; *C.* **1913** II, 553; *Frdl.* **11**, 279).

Oxalsäure-bis-[benzoyl-o-toluidid], N.N'-Di-o-tolyl-N.N'-dibenzoyl-oxamid $C_{30}H_{24}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CO\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoesäure-o-tolylimid-chlorid in Ligroin oder Äther und Kaliumoxalat in Wasser (MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* **48**, 391). — Krystalle (aus Alkohol). F: 171—173°.

Oxalsäure-nitril-[N.N'-di-o-tolyl-amidin], N.N'-Di-o-tolyl-cyanformamidin, Hydrocyancarbodi-o-tolylimid $C_{16}H_{15}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CN$ *(S. 798)*. Liefert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Chlorbenzol auf 40° 7-Methyl-isatin-o-tolylimid-(2) (BAYER & Co., D.R.P. 277396; *C.* **1914** II, 675; *Frdl.* **12**, 259).

Malonsäure-mono-o-toluidid, N-o-Tolyl-malonamidsäure $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 799)*. *B.* Beim Einleiten von Wasserdampf in eine Lösung von Malonsäure-äthylester-o-toluidid und Natriumcarbonat in verd. Alkohol (CHATTAWAY, OLMSTED, *Soc.* **97**, 941).

Malonsäure-di-o-toluidid, N.N'-Di-o-tolyl-malonamid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 799)*. F: 198° (CHATTAWAY, OLMSTED, *Soc.* **97**, 941).

Bernsteinsäure-äthylester-o-toluidid $C_{13}H_{17}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Bernsteinsäure-äthylester-chlorid und o-Toluidin in Äther (RUGGLI, *A.* **412**, 13). — Spaltet beim Erhitzen bis 300° keinen Alkohol ab (R., *A.* **412**, 4).

[d-Camphersäure]-α-o-toluidid, N-o-Tolyl-α-campheramidsäure $C_{17}H_{23}O_3N =$ $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot HC\langle{}^{CH_2\text{——}CH_2}_{C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H}$. *B.* Durch Erhitzen von o-Toluidin und Camphersäureanhydrid im Rohr auf 150—180° (WOOTTON, *Soc.* **97**, 408, 415). — Nadeln. F: 194—196°. $[\alpha]_D^{20}$: +33,9° (in Aceton; c = 1,5—3).

Tetrachlorphthalsäure-mono-o-toluidid (?), N-o-Tolyl-tetrachlorphthalamidsäure (?) $C_{15}H_9O_3NCl_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Tetrachlorphthalsäure oder Tetrachlorphthalsäureanhydrid und 2 Mol o-Toluidin in Aceton (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **32**, 1325). — Krystalle (aus Wasser oder Essigester). F: 218—220°.

Kupplungsprodukte aus o-Toluidin und Kohlensäure.

N-Phenyl-N'-o-tolyl-harnstoff $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 801)*. *B.* Durch Erhitzen von o-Tolyl-harnstoff mit Anilin oder von Phenylharnstoff mit o-Toluidin in Eisessig (SONN, *B.* **47**, 2442). — F: 212° (HUHN, *B.* **19**, 2410; S.).

N-Methyl-N-phenyl-N'-o-tolyl-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Chlorameisensäure-methylanilid mit o-Toluidin auf 125° (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 136). — Nadeln (aus Gasolin). F: 117°.

N.N-Diphenyl-N'-o-tolyl-harnstoff $C_{20}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von o-Toluidin mit Chlorameisensäure-diphenylamid in absol. Äther im Rohr auf 115° (DEHN, PLATT, *Am. Soc.* **37**, 2128). Durch Erhitzen von S-Äthyl-N.N'-di-o-tolyl-isothioharnstoff mit Chlorameisensäure-diphenylamid auf 150° (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 136). — Nadeln oder Tafeln. F: 119° (D., P.; DAINS, Priv.-Mitt.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, mäßig löslich in Gasolin (D., R., B.).

N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 801)*. *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol o-Toluidin mit 1 Mol Harnstoff in Eisessig oder durch Erhitzen von o-Tolyl-harnstoff in Eisessig (SONN, *B.* **47**, 2441). — Gibt beim Erhitzen mit Benzoylchlorid im Rohr auf 170° Benzoesäure-o-toluidid und das Hydrochlorid des N.N'-Di-o-tolyl-benzamidins (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 131).

N-o-Tolyl-N'-carbäthoxy-harnstoff, ω-o-Tolyl-allophansäureäthylester $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 802)*. *B.* In geringer Menge aus o-Tolyl-harnstoff und Chlorameisensäureäthylester in Benzol + Pyridin (DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* **41**, 1010). — Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser.

ω.ω'-Di-o-tolyl-biuret $C_{16}H_{17}O_2N_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO)_2NH$. *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol o-Toluidin mit 1 Mol Carbonyldiurethan auf 130° (DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* **41**, 1009). Durch Erhitzen von o-Toluidin mit Allophansäureäthylester (D., G., K.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202—203°. Unlöslich in Alkali.

ω-o-Tolyl-ω'-carbäthoxy-biuret $C_{12}H_{15}O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol o-Toluidin mit 1 Mol Carbonyldiurethan auf 130° (DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* **41**, 1009). — Krystalle. F: 155—156°. Mäßig löslich in Alkohol. — Liefert bei der Einw. von verd. Natronlauge und nachfolgendem Ansäuern Mono-o-tolyl-isocyanurat (Syst. No. 3889).

Carbonyl-bis-[ω-o-tolyl-harnstoff] $C_{17}H_{18}O_3N_4 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH)_2CO$ *(S. 803)*. *B.* Durch Erhitzen von o-Toluidin mit Carbonyldiurethan auf 140° (DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* **41**, 1010). — F: 186°. Schwer löslich in Alkohol. Unlöslich in Alkalien.

N.N'-Di-o-tolyl-N''-benzoyl-guanidin $C_{22}H_{21}ON_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C{:}N\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5){:}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Toluidin und N-Dichlor-methylen-benzamid in Benzol (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **34**, 169). — Prismen (aus Alkohol). F: 126°.

N-o-Tolyl-N'-carbaminyl-guanidin, [o-Tolyl-guanyl]-harnstoff, o-Tolyl-dicyan-diamidin $C_9H_{12}ON_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrochlorid entsteht in sehr geringer Menge aus ω-o-Toluoldiazo-ω'-cyan-guanidin (Syst. No. 2228) beim Eindampfen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 242). — Oktaeder (aus Wasser). F: 136°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Benzol. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). F: 73—74°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol.

N.N'-Di-o-tolyl-N''-[o-tolyl-guanyl]-guanidin, Tri-o-tolyl-biguanid $C_{23}H_{25}N_5 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C{:}N\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus dem Hydrochlorid des o-Tolylthiurets (Syst. No. 4445; s. nebenstehende Formel) beim Erhitzen mit o-Toluidin in Alkohol (FROMM, *A.* **394**, 266). — Krystalle (aus Alkohol). F: 179°. — $C_{23}H_{25}N_5 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 233°.

$$C_7H_7\cdot N{:}\overset{\displaystyle S\text{———}S}{\overset{|}{C}}\quad\overset{|}{C}{:}NH \quad (\text{C und C verbunden durch }NH)$$

N-Phenyl-N'-o-tolyl-N''-thiocarbaminyl-guanidin, [N-Phenyl-N'-o-tolyl-guanyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_4S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C({:}N\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erhitzen von Phenylthiuret (Syst. No. 4445) mit o-Toluidin in Alkohol (FROMM, *A.* **394**, 268). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 111°. — $C_{15}H_{16}N_4S + HCl + H_2O$. Nadeln. F: 89°.

N.N'-Di-o-tolyl-N''-thiocarbaminyl-guanidin, [N.N'-Di-o-tolyl-guanyl]-thioharnstoff $C_{16}H_{18}N_4S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C({:}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ bezw. $(CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C{:}N\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen des Hydrochlorids des o-Tolylthiurets (Syst. No. 4445) mit o-Toluidin in Alkohol (FROMM, *A.* **394**, 266). — Krystalle (aus Alkohol). F: 172°.

o-Tolyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester $C_{10}H_{13}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 805)*. Platten (aus Petroläther). F: 37° (BAILEY, MCPHERSON, *Am. Soc.* **38**, 2526).

o-Tolyl-thiocarbamidsäure-O-benzhydrylester $C_{21}H_{19}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus o-Tolylsenföl und der Natriumverbindung des Benzhydrols in Benzol + Xylol (BETTSCHART, BISTRZYCKI, *Helv.* **2**, 120). — Tafeln (aus Aceton + Alkohol). F: 123,5° bis 124° (Zers.). Sehr leicht löslich in siedendem Benzol und Aceton, ziemlich leicht in heißem

Alkohol, schwer in siedendem Ligroin. — Lagert sich beim Aufkochen mit Eisessig in o-Tolyl-thiocarbamidsäure-S-benzhydrylester um.

o-Tolyl-thiocarbamidsäure-S-benzhydrylester $C_{21}H_{19}ONS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus o-Tolyl-thiocarbamidsäure-O-benzhydrylester durch Aufkochen mit Eisessig (BETTSCHART, BISTRZYCKI, *Helv.* **2**, 125). Durch Erhitzen von o-Tolyl-thiocarbamidsäure-S-[α-carboxy-benzhydrylester] mit Pyridin auf ca. 60° (BECKER, BI., *Helv.* **2**, 113). — Nadeln. F: 123,5—124,5°. Leicht löslich in siedendem Eisessig und Benzol, sehr wenig in Petroläther.

o-Tolyl-thiocarbamidsäure-S-[α-carboxy-benzhydrylester] $C_{22}H_{19}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus o-Tolylsenföl und Benzilsäure in Eisessig + konz. Schwefelsäure, zuerst bei 0°, dann bei Zimmertemperatur (BECKER, BISTRZYCKI, *Helv.* **2**, 112). — Tafeln (aus Benzol). Zersetzt sich bei 139°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in heißem Methanol und heißem Alkohol, ziemlich schwer in siedendem Benzol. — Gibt beim Erwärmen mit Pyridin auf ca. 60° o-Tolyl-thiocarbamidsäure-S-benzhydrylester. Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure 2.4-Dioxo-5.5-diphenyl-3-o-tolyl-thiazolidin (Syst. No. 4298).

o-Tolyl-thioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ *(S. 806)*. Spaltet bei der Einw. von Benzoylperoxyd in Alkohol Schwefel ab (VANINO, HERZER, *Ar.* **253**, 434). — $3C_8H_{10}N_2S + BiCl_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 185° (V., MUSZGNUG, *B.* **50**, 23). Unlöslich in Chloroform, Benzol und Äther.

N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 807)*. *B.* Beim Kochen von o-Toluidin mit Allylsenföl (ROSSI, *G.* **44** II, 266). Durch Erhitzen von o-Toluidin mit Phenylthiuret (Syst. No. 4445) in wenig Alkohol (FROMM, *A.* **394**, 269). In sehr geringer Menge aus Dimethyl-o-toluidin durch Kochen mit Schwefel (RASSOW, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 225). — F: 159° (F.), 165° (R., R.). Sublimiert in Nadeln (R., R.). Mit Wasserdampf flüchtig (R., R.). — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver in Paraffinöl auf 280° o-Tolunitril und o-Toluidin (BAYER & Co., D.R.P. 259363; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 203). Liefert bei längerem Kochen mit Pyridin N.N'.N''-Tri-o-tolyl-guanidin und o-Toluidin (RAFFO, ROSSI, *G.* **44** I, 108). — Hydrochlorid. F: 146° (F.).

N-o-Tolyl-N'-[N-phenyl-guanyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus o-Tolylthiuret (Syst. No. 4445) und Anilin in siedender alkoholischer Lösung (FROMM, *A.* **394**, 267). — Krystalle (aus Alkohol). F: 135°. — $C_{15}H_{16}N_4S + HCl$. F: 183°.

N-o-Tolyl-N'-[N-o-tolyl-guanyl]-thioharnstoff $C_{16}H_{18}N_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* In geringer Menge durch Erhitzen von o-Toluidin mit dem Hydrochlorid des o-Tolylthiurets (Syst. No. 4445) in verd. Alkohol (FROMM, *A.* **394**, 267). — Krystalle mit 1 C_2H_6O (aus Alkohol). F: 178°.

Dithioallophansäure-o-toluidid, ω-o-Tolyl-dithiobiuret $C_9H_{11}N_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen *(S. 809)*. F: 173,5° (FROMM, *A.* **394**, 265). — Liefert beim Kochen mit Eisenchlorid und Salzsäure das Hydrochlorid des o-Tolylthiurets (Syst. No. 4445).

ω-o-Tolyl-thioureidoessigsäureäthylester, ω-o-Tolyl-thiohydantoinsäureäthylester $C_{12}H_{16}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus o-Toluidin und Carbäthoxymethyl-isothiocyanat (JOHNSON, HEMINGWAY, *Am. Soc.* **38**, 1557). — F: 90°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

o-Tolyl-dithiocarbamidsäure $C_8H_9NS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS_2H$ *(S. 811)*. Das Ammoniumsalz liefert bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester in Alkohol o-Tolylsenföl und N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff (ANDREASCH, *M.* **27**, 1222; KALUZA, *M.* **33**, 367).

N.N'-Dimethyl-N.N'-di-o-tolyl-harnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)]_2CO$. *B.* Man bewahrt Dimethyl-o-toluidin mehrere Tage mit Aluminiumchlorid auf, setzt dann die berechnete Menge Phosgen unter Kühlung hinzu und erhitzt das Reaktionsgemisch im Rohr auf 160° (RASSOW, REUTER, *J. pr.* [2] **85**, 492). — Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 90°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160° in Methyl-o-toluidin und Kohlendioxyd gespalten. Liefert bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure N.N'-Dimethyl-N.N'-bis-[x.x-dinitro-o-tolyl]-harnstoff.

Äthyl-o-tolyl-carbamidsäureäthylester, Äthyl-o-tolyl-urethan $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-o-toluidin und Chlorameisensäureäthylester (BAKER, *Soc.* **103**, 1657). — Kp_{755}: 257°. D^{25}: 1,0225. Viscosität bei 25°: 0,09403 g/cmsec.

N.N'-Diäthyl-N.N'-di-o-tolyl-harnstoff $C_{19}H_{24}ON_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)]_2CO$. *B.* Durch Erhitzen von Äthyl-o-toluidin mit Phosgen und Aluminiumchlorid im Rohr auf 140°

(RASSOW, REUTER, *J. pr.* [2] **85**, 496). — Blättchen (aus Petroläther). F: 37—39°. Kp_{12}: 188°. Ziemlich leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

N-Isoamyl-N'-phenyl-N-o-tolyl-harnstoff $C_{19}H_{24}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(C_5H_{11})\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Isoamyl-o-toluidin und Phenylisocyanat (MAILHE, *Bl.* [4] **25**, 324). — Prismen. F: 70°.

o-Tolyl-thiobenzoyl-thiocarbamidsäure-O-d-bornylester $C_{25}H_{29}ONS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CS\cdot C_6H_5)\cdot CS\cdot O\cdot C_{10}H_{17}$. Rotationsdispersion und Absorptionsspektrum von Lösungen in Toluol und Aceton: TSCHUGAJEW, OGORODNIKOW, *Ph. Ch.* **79**, 475.

N.N'.N''-Tri-o-tolyl-guanidin $C_{22}H_{23}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$ *(S. 813)*. *B.* Bei längerem Kochen von N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff mit Pyridin (RAFFO, ROSSI, *G.* **44** I, 108).

o-Tolylisothiocyanat, o-Tolylsenföl $C_8H_7NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CS$ *(S. 813)*. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der o-Tolyldithiocarbamidsäure und Chlorameisensäureäthylester in Alkohol (ANDREASCH, *M.* **27**, 1222; KALUZA, *M.* **33**, 367). Durch Erhitzen von S-Trichlor-methyl-N-o-tolyl-thiohydroxylamin (Syst. No. 1933) auf 128° (JOHNSON, HEMINGWAY, *Am. Soc.* **38**, 1866). — Kp_{744}: 238° (BAILEY, MCPHERSON, *Am. Soc.* **38**, 2525). — Liefert beim Erhitzen mit Eisenpulver oder Kupferpulver in hochsiedenden Kohlenwasserstoffen auf 215—280° o-Tolunitril (BAYER & Co., D. R. P. 259364; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 204). Liefert beim Erhitzen mit Natrium-acetessigester Thioacet-o-toluidid (WORRALL, *Am. Soc.* **40**, 419; **46**, 2835).

S-Äthyl-N.N'-di-o-tolyl-isothioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 814)*. Liefert beim Erhitzen mit Chlorameisensäure-diphenylamid auf 150° N.N-Diphenyl-N'-o-tolyl-harnstoff (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 135; D., Priv.-Mitt.).

S-Äthyl-N.N'-di-o-tolyl-N-[3-nitro-benzoyl]-isothioharnstoff $C_{24}H_{23}O_3N_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)\cdot N(CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus S-Äthyl-N.N'-di-o-tolyl-isothioharnstoff und 3-Nitro-benzoylchlorid in Benzol bei Gegenwart von Pyridin (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 135). — Krystalle. F: 122°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Äthylmercaptan, N.N'-Di-o-tolyl-harnstoff und 3-Nitro-benzoesäure.

N-o-Tolyl-S-benzyl-N'-[N-phenyl-guanyl]-isothioharnstoff $C_{22}H_{22}N_4S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus N-o-Tolyl-N'-[N-phenyl-guanyl]-thioharnstoff und Benzylchlorid in Natronlauge (FROMM, *A.* **394**, 268). — Gelbe Krystalle. F: 124°.

Kupplungsprodukte aus o-Toluidin und Glykolsäure sowie weiteren acyclischen und isocyclischen Oxy-carbonsäuren.

[Methyl-o-toluidino]-essigsäureäthylester $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Dimethyl-o-toluidin mit Bromessigsäureäthylester auf 180° (ÖCHSLIN, *A. ch.* [9] **1**, 245). — Kp_{16}: 146—150°.

[Methyl-o-toluidino]-essigsäureisoamylester $C_{15}H_{23}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch Erhitzen von Dimethyl-o-toluidin mit Chloressigsäureisoamylester auf 200—225° (ÖCHSLIN, *A. ch.* [9] **1**, 245). — Kp: 298°; Kp_{17}: 180—182°.

α-Mercapto-buttersäure-o-toluidid $C_{11}H_{15}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot SH$. *B.* Durch Erhitzen von α-Carbaminylmercapto-buttersäure-o-toluidid mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 157). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 99°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung α.α'-Dithio-dibuttersäure-di-o-toluidid.

α-Methylmercapto-buttersäure-o-toluidid $C_{12}H_{17}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von α-Mercapto-buttersäure-o-toluidid mit Methyljodid in alkoh. Kalilauge im Rohr auf 100° (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 161). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser.

α-Äthylmercapto-buttersäure-o-toluidid $C_{13}H_{19}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von α-Mercapto-buttersäure-o-toluidid mit Äthyljodid in alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 163). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 69°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser.

α-Propylmercapto-buttersäure-o-toluidid $C_{14}H_{21}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von α-Mercapto-buttersäure-o-toluidid mit Propylbromid in alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 164). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 66—67°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser.

α-Isopropylmercapto-buttersäure-o-toluidid $C_{14}H_{21}ONS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot S \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von α-Mercapto-buttersäure-o-toluidid mit Isopropylbromid in alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 166). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 74°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser.

α-Benzylmercapto-buttersäure-o-toluidid $C_{18}H_{21}ONS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Mercapto-buttersäure-o-toluidid und Benzylchlorid in alkoh. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 167). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 79—80°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

S.S'-Äthylen-bis-[α-mercapto-buttersäure-o-toluidid] $C_{24}H_{32}O_2N_2S_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot S \cdot CH_2-]_2$. *B.* Durch Erhitzen von α-Mercapto-buttersäure-o-toluidid mit Äthylenbromid in alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 169). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 158°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Wasser.

S.S'-Isopropyliden-bis-[α-mercapto-buttersäure-o-toluidid] $C_{25}H_{34}O_2N_2S_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot S]_2C(CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von α-Mercapto-buttersäure-o-toluidid in Aceton (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 170). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147—148°. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Wasser.

α-Carbomethoxymercapto-buttersäure-o-toluidid $C_{13}H_{17}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot S \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Mercapto-buttersäure-o-toluidid und Chlorameisensäuremethylester in alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 172). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 64—65°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser.

α-Carbäthoxymercapto-buttersäure-o-toluidid $C_{14}H_{19}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot S \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Mercapto-buttersäure-o-toluidid und Chlorameisensäureäthylester in alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 173). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 101°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser.

α-Carbaminylmercapto-buttersäure-o-toluidid $C_{12}H_{16}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus o-Toluidin, α-Brom-buttersäure und Kaliumrhodanid in siedender alkoholischer Lösung (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 156). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 129°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak α-Mercapto-buttersäure-o-toluidid.

α-Carboxymethylmercapto-buttersäure-o-toluidid $C_{13}H_{17}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von α-Mercapto-buttersäure-o-toluidid mit Chloressigsäure in alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 175). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 113°. Löslich in Alkohol und Eisessig in der Wärme, schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

α-Carbäthoxymethylmercapto-buttersäure-o-toluidid $C_{15}H_{21}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Mercapto-buttersäure-o-toluidid und Chloressigsäureäthylester in alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 176). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser.

α-Carbaminylmethylmercapto-buttersäure-o-toluidid $C_{13}H_{18}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Mercapto-buttersäure-o-toluidid und Chloracetamid in alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 178). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 149°. Schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol und Eisessig.

α-[Anilinoformyl-methyl-mercapto]-buttersäure-o-toluidid $C_{19}H_{22}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Mercapto-buttersäure-o-toluidid und Chloracetanilid in alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 179). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163—164°. Schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

α.α'-Dithio-dibuttersäure-di-o-toluidid $C_{22}H_{28}O_2N_2S_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot S-]_2$. *B.* Durch Oxydation von α-Mercapto-buttersäure-o-toluidid mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 159). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 139°. Löslich in Alkohol und Eisessig in der Wärme, unlöslich in Äther und Wasser.

α-Brom-γ-phenoxy-buttersäure-o-toluidid $C_{17}H_{18}O_2NBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Brom-γ-phenoxy-buttersäurechlorid (aus α-Brom-γ-phenoxy-buttersäure und Phosphorpentachlorid in Äther) und o-Toluidin in Äther (SALWAY, *Soc.* **103**, 358). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147°. Löslich in Chloroform, Alkohol und Essigester, mäßig löslich in Äther.

[2-Oxy-benzoesäure]-benzoyl-o-toluidid, Salicylsäure-benzoyl-o-toluidid $C_{21}H_{17}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Benzoesäure-o-tolylimid-chlorid in Äther oder Ligroin und wäßr. Natriumsalicylat-Lösung (MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* **48**, 389). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 122—123°.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-o-toluidid $C_{18}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit o-Toluidin und Phosphortrichlorid oder Thionylchlorid in einem indifferenten Verdünnungsmittel (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 293897; *C.* **1916** II, 617; *Frdl.* **12**, 913). — Blättchen (aus Solventnaphtha). F: 195—196°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Hitze. Löslich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe. — Wird unter der Bezeichnung Naphthol AS-D zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser verwendet (*Schultz, Tab.* 7. Aufl., Bd. II, S. 398).

Rechtsdrehende o-Toluidino-bernsteinsäure, rechtsdrehende N-o-Tolyl-asparaginsäure $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Toluidinsalz entsteht aus l-Brombernsteinsäure und o-Toluidin in verd. Methanol; durch Zusatz von Bleiacetat in verd. Methanol erhält man das Bleisalz und aus diesem durch Einw. von Schwefelwasserstoff die freie Säure (LUTZ, Ж. **41**, 1565; *C.* **1910** I, 909). — Amorph. Leicht löslich. $[\alpha]_D^{20}$: +18,9° (in Methanol; c = 1,7), +25,1° (in Wasser; c = 1,7), +53,2° (in verd. Schwefelsäure; c = 1,7), +10,95° (in verd. Natronlauge; c = 1,7). — $Ag_2C_{11}H_{11}O_4N$. — o-Toluidinsalz $C_{11}H_{13}O_4N + C_7H_9N$. Optisch nicht einheitlich. Krystallisiert mit Krystallwasser. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 103°.

Kupplungsprodukte aus o-Toluidin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-carbonsäuren.

Oximinoessigsäure-o-toluidid $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von o-Toluidin mit Chloralhydrat und Hydroxylaminsulfat in schwefelsaurer Lösung (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 239). — F: 121°. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 60—75° und nachfolgenden Behandeln mit Wasser 7-Methyl-isatin.

β-o-Tolylimino-buttersäure bezw. **β-o-Toluidino-crotonsäure** $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$ *(S. 823)*. Vgl. hierzu EWINS, KING, *Soc.* **103**, 107.

Acetessigsäure-o-toluidid $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 823)*. *B.* Durch Kochen von o-Toluidin mit Acetessigester (EWINS, KING, *Soc.* **103**, 106). — Prismen (aus Essigester). F: 107—108° (E., K.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° 2-Oxy-4.8-dimethyl-chinolin (E., K.; vgl. a. KNORR, *A.* **245**, 368; *B.* **17**, 542). — Verwendung zur Darstellung von nachchromierbaren Azofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 313371; *C.* **1919** IV, 619; *Frdl.* **13**, 507. — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine purpurrote Färbung (E., K.).

Acetthioessigsäure-o-toluidid $C_{11}H_{13}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. Vgl. hierzu WORRALL, *Am. Soc.* **40**, 419; **46**, 2835.

α-o-Tolylimino-phenylessigsäurenitril $C_{15}H_{12}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(CN)\cdot C_6H_5$ *(S. 824)*. *B.* Durch Einw. von Kaliumcyanid-Lösung auf Benzoesäure-o-tolylimid-chlorid in Äther (MUMM, VOLQUARTZ, HESSE, *B.* **47**, 753). — F: 82—83°.

α-o-Tolyliminomethyl-benzoylessigsäure-o-toluidid bezw. **α-o-Toluidinomethylen-benzoylessigsäure-o-toluidid** $C_{24}H_{22}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(CO\cdot C_6H_5):CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 824)*. Liefert beim Kochen mit Hydroxylamin und Pyridin in Alkohol 5-Phenyl-isoxazol-carbonsäure-(4)-o-toluidid (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 967).

Oxy-o-toluidino-malonsäurediäthylester, Toluidino-tartronsäurediäthylester $C_{14}H_{19}O_5N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot OH$. *B.* Aus o-Toluidin und Oxomalonsäurediäthylester zuerst bei —15°, dann bei 60° (CURTISS, HILL, LEWIS, *Am. Soc.* **33**, 401). — Nadeln (aus Alkohol). F: 92°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und heißem Alkohol, schwer in Ligroin.

Acetylmalonsäure-o-toluidid-nitril, Acetylcyanessigsäure-o-toluidid $C_{12}H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Cyanessigsäure-o-toluidids (nicht näher beschrieben) durch Einw. von Acetylchlorid (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 968). Aus 5-Methyl-isoxazol-carbonsäure-(4)-o-toluidid durch Einw. von Alkali (D., G.). — Nadeln. F: 110°. Schwer löslich in Alkohol.

Benzoylmalonsäure - o - toluidid - nitril, Benzoylcyanessigsäure - o - toluidid $C_{17}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Phenyl-isoxazol-carbonsäure-(4)-o-toluidid durch Einw. von Alkali (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 967). — Nadeln. F: 132°.

2.5 - Bis-o-tolylimino - cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester bezw. 2.5-Di-o - toluidino - cyclohexadien - dicarbonsäure - (1.4) - diäthylester $C_{26}H_{30}O_4N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:)_2C_6H_6(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $(CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C_6H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Succinylobernsteinsäurediäthylester (Ergw. Bd. X, S. 434) durch Kochen mit o-Toluidin in Alkohol + Eisessig (LIEBERMANN, *A.* **404**, 296; vgl. a. KAUFFMANN, *B.* **48**, 1268, 1271). — Nadeln (aus Amylalkohol). F: 181° (L.). — Liefert bei der Einw. von Jod in siedender alkoholischer Lösung 2.5-Di-o-toluidino-terephthalsäurediäthylester (L.).

Kupplungsprodukte aus o-Toluidin und acyclischen Oxy-, Oxo- und Carboxy-aminen.

Trimethyl - [β-(methyl - o - toluidino) - äthyl] - ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{24}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Methyl-(β-brom-äthyl)-o-toluidin und Trimethylamin in Alkohol (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **51**, 281). — Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 173—174°. Leicht löslich in Alkohol.

N.N'-Dimethyl-N.N'-di-o-tolyl-äthylendiamin $C_{18}H_{24}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol Methyl-o-toluidin mit 3 Mol Äthylenbromid auf dem Wasserbad (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **51**, 279). — Krystalle. F: 46° bis 47°. Kp_6: 199—201°. — Liefert mit Brom in Eisessig ein Dibrom-Derivat $C_{18}H_{22}N_2Br_2$ vom Schmelzpunkt 88°. Gibt mit Bleidioxyd eine rötlichgelbe Färbung. — Pikrat. Pulver (aus Alkohol). F: 178°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

1 - [Methyl - o - toluidino] - pentadien - (1.3) - al - (5) - o - tolylimid - hydroxymethylat $C_{21}H_{26}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(OH)(CH_3):CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. — Bromid $C_{21}H_{25}N_2\cdot Br$. *B.* Aus 2 Mol Methyl-o-toluidin und je 1 Mol Bromcyan und Pyridin in Alkohol + Äther (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 372). Hellgelbes Pulver mit $1H_2O$ (aus Eisessig + Äther). F: 218°. Schwer löslich in Essigester, leichter in Alkohol und Aceton. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 357. Färbt tannierte Baumwolle grünstichig gelb (K., B., *J. pr.* [2] **85**, 372).

α-Dimethylamino-γ-phenoxy-buttersäure-o-toluidid $C_{19}H_{24}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH[N(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von α-Brom-γ-phenoxy-buttersäure-o-toluidid mit Dimethylamin in Alkohol im Rohr auf 100° (SALWAY, *Soc.* **103**, 358). — Nadeln (aus Petroläther). F: 54°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 250—300° in Wasserstoffatmosphäre 2-[γ-Oxy-α-dimethylamino-propyl]-indol. — $C_{19}H_{24}O_2N_2 + HCl$. Bitter schmeckende Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 169°. — Chloroplatinat. Braune Prismen (aus alkoh. Salzsäure). F: 215°.

Kupplungsprodukte aus o-Toluidin und anorganischen Säuren.

Benzolsulfonsäure - o - toluidid $C_{13}H_{13}O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ *(S. 830)*. Rhombisch (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2002; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 79).

4 - Chlor - benzol - sulfonsäure - (1) - o - toluidid $C_{13}H_{12}O_2NClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid mit o-Toluidin bei Gegenwart von Pyridin in Äther (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1822). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und siedendem Eisessig.

4 - Brom - benzol - sulfonsäure - (1) - o - toluidid $C_{13}H_{12}O_2NBrS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid mit o-Toluidin bei Gegenwart von Pyridin in Äther (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1823). — Prismen (aus Alkohol). F: 119°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und siedendem Eisessig.

6 - Chlor - 3 - brom-benzol-sulfonsäure-(1)-o-toluidid $C_{13}H_{11}O_2NClBrS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3ClBr$. Krystalle (aus Aceton). Monoklin prismatisch (COLGATE, RODD, *Soc.* **97**, 1595; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 82). Schmilzt teilweise bei 143—144°, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmilzt dann bei 151° (C., R.).

4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-o-toluidid $C_{13}H_{12}O_2NIS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4I$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid mit o-Toluidin bei Gegenwart von Pyridin in Äther (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1823). — Tafeln (aus Alkohol). F: 161°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und siedendem Eisessig.

p - Toluolsulfonsäure - o - toluidid $C_{14}H_{15}O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 830)*. Rhombisch bipyramidal (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2002; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 81).

3-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-o-toluidid $C_{15}H_{16}O_4N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot NO_2$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid mit o-Toluidin in Tetrachlorkohlenstoff (HUSTON, *Am. Soc.* 37, 2121). — Tafeln (aus 50%igem Alkohol). F: 143,5—145° (korr.).

5-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-o-toluidid $C_{15}H_{16}O_4N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot NO_2$. *B.* Durch Erwärmen von 5-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid mit o-Toluidin in Tetrachlorkohlenstoff (HUSTON, *Am. Soc.* 37, 2122). — Gelbliche Tafeln (aus 50%igem Alkohol). F: 140,5—141° (korr.).

6-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-o-toluidid $C_{15}H_{16}O_4N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot NO_2$. *B.* Durch Erwärmen von 6-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid mit o-Toluidin in Tetrachlorkohlenstoff (HUSTON, *Am. Soc.* 37, 2120). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 126,5—127,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, schwerer in Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser.

p-Toluolsulfonsäure-[methyl-o-toluidid] $C_{15}H_{17}O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Methyl-o-toluidin und p-Toluol-sulfochlorid in Gegenwart von Natriumacetat auf dem Wasserbad (WITT, UERMÉNYI, *B.* 46, 302). — Prismen (aus Alkohol). F: 119—120°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,725) auf 135—145° vorwiegend Methyl-o-toluidin.

p-Toluolsulfonsäure-[äthyl-o-toluidid] $C_{16}H_{19}O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Äthyl-o-toluidin und p-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Natriumacetat auf dem Wasserbad (WITT, UERMÉNYI, *B.* 46, 303). — Nadeln (aus Alkohol). F: 75°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,725) auf 135—150° Äthyl-o-toluidin und [4(?)-Äthylamino-3-methyl-phenyl]-p-tolyl-sulfon (W., U.; vgl. HALBERKANN, *B.* 55, 3075).

4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-[N-chlor-o-toluidid] $C_{13}H_{11}O_2NCl_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NCl\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-o-toluidid in Chloroform durch Einw. von unterchloriger Säure (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* 107, 1822). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 127° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Petroläther.

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-[N-chlor-o-toluidid] $C_{13}H_{11}O_2NClBrS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NCl\cdot SO_2\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-o-toluidid in Chloroform durch Einw. von unterchloriger Säure (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* 107, 1823). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 129° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Petroläther.

4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-[N-chlor-o-toluidid] $C_{13}H_{11}O_2NClIS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NCl\cdot SO_2\cdot C_6H_4I$. *B.* Aus 4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-o-toluidid in Chloroform durch Einw. von unterchloriger Säure (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* 107, 1823). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 110°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Petroläther.

N-Nitroso-N-butyl-o-toluidin, Butyl-o-tolyl-nitrosamin $C_{11}H_{16}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Butyl-o-toluidin und Natriumnitrit in Salzsäure (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* 113, 982). — Gelbes Öl. Mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt in Äther mit alkoh. Salzsäure 4-Nitroso-N-butyl-o-toluidin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 352).

Dimeres Phosphorsäure-methylanilid-o-tolylimid, dimeres N-Methyl-N-phenyl-N'-o-tolyl-phosphorsäureamidin, dimeres „Oxyphosphazo-o-toluol-methylanilid" $C_{28}H_{30}O_2N_4P_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:PO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5]_2 =$
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N{<}{PO[N(CH_3)\cdot C_6H_5] \atop PO[N(CH_3)\cdot C_6H_5]}{>}N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Eisessig bestimmt (MICHAELIS, *A.* 407, 316). — *B.* Durch Erhitzen von je 1 Mol Phosphorsäure-dichlorid-methylanilid und salzsaurem o-Toluidin in Xylol, zuerst auf dem Wasserbad, dann auf 180° (M.). — Gelbliche Blättchen. F: 191°.

Substitutionsprodukte des o-Toluidins.

3-Chlor-2-amino-toluol, 6-Chlor-2-methyl-anilin C_7H_8NCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Chlor-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3) durch Erhitzen mit ca. 75%iger Schwefelsäure auf 150—160° (BASF, D.R.P. 218370; *C.* 1910 I, 704; *Frdl.* 10, 932). — Öl. Kp: 215° (I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.).

(Formel: Benzolring mit CH_3, NH_2, Cl)

Acetessigsäure-[6-chlor-2-methyl-anilid] $C_{11}H_{12}O_2NCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 3-Chlor-2-amino-toluol mit Acetessigester in Chlorbenzol (BAYER & Co., D.R.P. 256621; *C.* 1913 I, 865; *Frdl.* 11, 159). — Nadeln. F: 120°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, sehr wenig in Ligroin, kaum löslich in Äther.

4-Chlor-2-amino-toluol, 5-Chlor-2-methyl-anilin C_7H_8NCl, s. nebenstehende Formel *(S. 835)*. Wird unter der Bezeichnung Echtrot KB Base zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser verwandt (*Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 82; vgl. auch Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 256999; *C.* **1913** I, 1077; *Frdl.* **11**, 462).

CH_3 / $\cdot NH_2$ / Cl

4-Chlor-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 835)*. Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 136—137° (RAIFORD, *Am.* **46**, 453).

Oximinoessigsäure-[5-chlor-2-methyl-anilid] $C_9H_9O_2N_2Cl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 4-Chlor-2-amino-toluol mit Chloralhydrat und Hydroxylaminsulfat in schwefelsaurer Lösung (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 239). — F: 148°. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 60—75° und nachfolgenden Behandeln mit Wasser 4-Chlor-7-methyl-isatin.

Oximinoessigsäure-[4-chlor-2-methyl-anilid] $C_9H_9O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 5-Chlor-2-amino-toluol mit Chloralhydrat und Hydroxylaminsulfat in schwefelsaurer Lösung (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 239). — F: 167°. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 60—75° und nachfolgenden Behandeln mit Wasser 5-Chlor-7-methyl-isatin.

CH_3 / $\cdot NH\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$ / $Cl\cdot$

6-Chlor-2-amino-toluol, 3-Chlor-2-methyl-anilin C_7H_8NCl, s. nebenstehende Formel *(S. 836)*. *B.* Durch Reduktion von 6-Chlor-2-nitro-toluol mit Eisenpulver und Schwefelsäure bei 50—70° (WIBAUT, *R.* **32**, 250). — E: 2,8° (W.). — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft braun (W.). Wird unter der Bezeichnung Echtscharlach TR Base zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser verwendet (*Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 82; vgl. auch KALLE & Co., D.R.P. 236253; *C.* **1911** II, 321; *Frdl.* **10**, 789).

CH_3 / $Cl\cdot$ / $\cdot NH_2$

6-Chlor-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 836)*. Liefert bei der Einw. von Chlor bezw. Brom in Nitrobenzol 5.6-Dichlor-2-acetamino-toluol bezw. 6-Chlor-5-brom-2-acetamino-toluol (BASF, D.R.P. 217896; *C.* **1910** I, 701; *Frdl.* **10**, 135).

Oxalsäure-nitril-[N.N'-bis-(6-chlor-2-methyl-phenyl)-amidin], N.N'-Bis-(6-chlor-2-methyl-phenyl)-cyanformamidin $C_{16}H_{13}N_3Cl_2 = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot C(CN):N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-2-amino-toluol über den entsprechenden Thioharnstoff (BAYER & Co., D.R.P. 277396; *C.* **1914** II, 675; *Frdl.* **12**, 258). — F: ca. 138°. — Liefert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Benzol auf 40—45° 6-Chlor-7-methyl-isatin-[3-chlor-2-methyl-anil]-(2).

1[1]-Chlor-2-amino-toluol, 2-Chlormethyl-anilin, 2-Amino-benzylchlorid $C_7H_8NCl = CH_2Cl\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 836)*. Liefert mit Thioformamid 4.5-Benzo-1.3-thiazin $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot S\\ N{=}CH\end{smallmatrix}$ (GABRIEL, *B.* **49**, 1115).

5.6-Dichlor-2-acetamino-toluol $C_9H_9ONCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-2-acetamino-toluol durch Einw. von Chlor in Nitrobenzol bei 20—30° (BASF, D.R.P. 217896; *C.* **1910** I, 701; *Frdl.* **10**, 135). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144—145°.

CH_3 / $Cl\cdot$ / $\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ / $Cl\cdot$

4-Brom-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONBr = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln. F: 165° (JANNEY, *A.* **398**, 359 Anm. 3).

5-Brom-2-amino-toluol, 4-Brom-2-methyl-anilin C_7H_8NBr, s. nebenstehende Formel *(S. 838)*. *B.* In geringer Menge beim Bromieren von o-Toluidin (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 512). Das Hydrobromid entsteht beim Aufbewahren der alkoh. Lösung des Dibromids des Benzal-o-toluidins (S. 378) (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1431). — Liefert mit Brom in Eisessig 3.5-Dibrom-2-amino-toluol (C., D.; vgl. CLAUS, IMMEL, *A.* **265**, 69).

CH_3 / $\cdot NH_2$ / $Br\cdot$

5-Brom-2-dimethylamino-toluol $C_9H_{12}NBr = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 838)*. Ist etwas weniger giftig als Dimethyl-o-toluidin (HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* **65**, 62). Wird im Organismus von Kaninchen teilweise zu 5-Brom-2-amino-toluol abgebaut (H., *Ar. Pth.* **65**, 82).

5-Brom-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONBr = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 839)*. *B.* Aus 5-Jod-2-acetamino-toluol durch Einw. von Brom in Chloroform (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* **35**, 975). — F: 158—159°.

6-Brom-2-amino-toluol, 3-Brom-2-methyl-anilin C_7H_8NBr, s. nebenstehende Formel *(S. 839)*. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf (FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* **388**, 30). Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft braun.

CH_3; Br· ·NH_2

6-Brom-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONBr = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 839)*. F: 159,5—161° (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 514), 163° (FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* **388**, 30). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig (F., B., D.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Magnesiumsulfat-Lösung bei 80° N-Acetyl-6-brom-anthranilsäure (F., B., D.). Beim Bromieren entsteht 5.6-Dibrom-2-acetamino-toluol (C., D.). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,45) erhält man 6-Brom-3-nitro-2-acetamino-toluol (BLANKSMA, *C.* **1913 I**, 393).

5-Chlor-3-brom-2-amino-toluol, 4-Chlor-6-brom-2-methyl-anilin C_7H_7NClBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Chlor-3-brom-2-nitro-toluol durch Reduktion mit Zinn und heißer konzentrierter Salzsäure (COHEN, MURRAY, *Soc.* **107**, 850). Aus 5-Chlor-2-amino-toluol durch Einw. von Brom in Chloroform (C., M.). — F: 42°.

CH_3; ·NH_2; Cl· ·Br

5-Chlor-3-brom-2-acetamino-toluol $C_9H_9ONClBr = CH_3\cdot C_6H_2ClBr\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chlor-3-brom-2-diacetamino-toluol durch Erhitzen mit Natronlauge (COHEN, MURRAY, *Soc.* **107**, 850). — Nadeln. F: 187°.

5-Chlor-3-brom-2-diacetamino-toluol $C_{11}H_{11}O_2NClBr = CH_3\cdot C_6H_2ClBr\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Chlor-3-brom-2-amino-toluol durch Kochen mit Acetanhydrid (COHEN, MURRAY, *Soc.* **107**, 850). — Nadeln (aus Eisessig). F: 85°. — Liefert beim Erhitzen mit Natronlauge 5-Chlor-3-brom-2-acetamino-toluol.

3-Chlor-5-brom-2-amino-toluol, 6-Chlor-4-brom-2-methyl-anilin C_7H_7NClBr, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Brom-2-acetamino-toluol durch Einw. von Natriumchlorat in konz. Salzsäure und nachfolgende Verseifung (COHEN, MURRAY, *Soc.* **107**, 850). — Nadeln (aus Alkohol). F: 60°.

CH_3; ·NH_2; Br· ·Cl

3-Chlor-5-brom-2-acetamino-toluol $C_9H_9ONClBr = CH_3\cdot C_6H_2ClBr\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-5-brom-2-diacetamino-toluol durch Erhitzen mit Natronlauge (COHEN, MURRAY, *Soc.* **107**, 847, 850). — F: 171°.

3-Chlor-5-brom-2-diacetamino-toluol $C_{11}H_{11}O_2NClBr = CH_3\cdot C_6H_2ClBr\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Chlor-5-brom-2-amino-toluol durch Kochen mit Acetanhydrid (COHEN, MURRAY, *Soc.* **107**, 847, 850). — F: 90,5°. — Liefert beim Erhitzen mit Natronlauge 3-Chlor-5-brom-2-acetamino-toluol.

6-Chlor-5-brom-2-acetamino-toluol $C_9H_9ONClBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 6-Chlor-2-acetamino-toluol mit Brom in Nitrobenzol (BASF, D.R.P. 217896; *C.* **1910 I**, 701; *Frdl.* **10**, 135). — Krystalle (aus Alkohol). F: 154—155°.

CH_3; Cl· ·$NH\cdot CO\cdot CH_3$; Br·

3.5-Dibrom-2-amino-toluol, 4.6-Dibrom-2-methyl-anilin $C_7H_7NBr_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 840)*. *B.* Aus o-Toluidin und Brom in Chloroform (ESSELEN, CLARKE, *Am. Soc.* **36**, 314). Zur Bildung aus o-Toluidin und Brom in Eisessig vgl. FUCHS, *M.* **36**, 127. Aus 5-Brom-2-amino-toluol durch Einw. von Brom in Eisessig (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 512). Bei der Einw. von Brom auf 4-Amino-3-methyl-benzhydrol in Chloroform (E., CL.). — F: 47° (E., CL.). — Addiert bei —75° 2,5 Mol Chlorwasserstoff (v. KORCZYŃSKI, *B.* **43**, 1823).

CH_3; ·NH_2; Br· ·Br

3.5-Dibrom-2-methylamino-toluol $C_8H_9NBr_2 = CH_3\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 840)*. Physiologisches Verhalten: HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* **65**, 62. Geht im Organismus von Kaninchen in 3.5-Dibrom-2-amino-toluol über (H., *Ar. Pth.* **65**, 79).

3.5-Dibrom-2-dimethylamino-toluol $C_9H_{11}NBr_2 = CH_3\cdot C_6H_2Br_2\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 840)*. Physiologisches Verhalten: HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* **65**, 62. Wird im Organismus von Kaninchen zu 3.5-Dibrom-2-amino-toluol abgebaut (H., *Ar. Pth.* **65**, 79).

3.6-Dibrom-2-amino-toluol, 3.6-Dibrom-2-methyl-anilin $C_7H_7NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3.6-Dibrom-2-nitro-toluol mit Zinn und Salzsäure (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 513). — Krystalle (aus Alkohol). F: 56—57°.

CH_3; Br· ·NH_2; ·Br

5.6-Dibrom-2-amino-toluol, 3.4-Dibrom-2-methyl-anilin $C_7H_7NBr_2 = CH_3\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 5.6-Dibrom-2-acetamino-toluol durch Kochen mit konz. Salzsäure (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 514). — F: 58°.

5.6-Dibrom-2-acetamino-toluol $C_9H_9ONBr_2 = CH_3\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Bromieren von 6-Brom-2-acetamino-toluol (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 514). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165,5—166,5°.

3.5.6-Tribrom-2-amino-toluol, 3.4.6-Tribrom-2-methyl-anilin $C_7H_6NBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3.5.6-Tribrom-2-nitro-toluol mit Eisenpulver und Essigsäure (BLANKSMA, *C.* **1914** I, 971). Durch Bromieren von 6-Brom-2-amino-toluol in Eisessig (B.). — F: 87°. Leicht löslich in Benzol, Äther und heißem Alkohol, ziemlich leicht löslich in Petroläther.

CH₃ / Br· ·NH₂ / Br· ·Br

3.5.6-Tribrom-2-acetamino-toluol $C_9H_8ONBr_3$ = $CH_3 \cdot C_6HBr_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5.6-Tribrom-2-amino-toluol durch Einw. von Acetanhydrid und Schwefelsäure (BLANKSMA, *C.* **1914** I, 971). — F: 218°. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Benzol, ziemlich leicht in Äther, schwer in Petroläther. — Liefert beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,52) 3.5.6-Tribrom-4-nitro-2-acetamino-toluol.

4-Jod-2-amino-toluol, 5-Jod-2-methyl-anilin $C_7H_8NI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH_2$ *(S. 841)*. Geht bei Einw. von Jod oder Jodmonochlorid in Eisessig in 4.5-Dijod-2-amino-toluol über (WHEELER, *Am.* **44**, 500).

Glutacondialdehyd-bis-[5-jod-2-methyl-anil] bezw. 1-[5-Jod-2-methyl-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[5-jod-2-methyl-anil] $C_{19}H_{18}N_2I_2 = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot N{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH{:}N \cdot C_6H_3I \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot N{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot NH \cdot C_6H_3I \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus 4-Jod-2-amino-toluol, Pyridin und Bromcyan (ISMAILSKI, Ж. **50**, 198; *C.* **1923** III, 1357). — Das Hydrobromid gibt beim Behandeln mit Wasserdampf [5-Jod-2-methyl-phenyl]-pyridiniumbromid. — $C_{19}H_{18}N_2I_2 + HBr + C_2H_5 \cdot OH$. Violettblaue, bisweilen rote Nadeln. Zersetzt sich bei 127°.

5-Jod-2-benzalamino-toluol $C_{14}H_{12}NI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Jod-2-amino-toluol und Benzaldehyd (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* **35**, 975). — Nadeln. F: 55°.

N.N'-Bis-[4-jod-2-methyl-phenyl]-formamidin $C_{15}H_{14}N_2I_2 = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot N{:}CH \cdot NH \cdot C_6H_3I \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Jod-2-amino-toluol und Orthoameisensäureäthylester auf dem Wasserbad (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* **35**, 975). — Nadeln (aus Benzol oder 75%igem Alkohol). F: 169°. — $C_{15}H_{14}N_2I_2 + HCl$. F: 254°.

5-Jod-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 842)*. *B.* Durch Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung auf 2-Acetamino-5-acetoxymercuri-toluol (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* **45**, 2818). — F: 170,5° (korr.) (SCH., SCH.). — Gibt mit Brom in Chloroform 5-Brom-2-acetamino-toluol (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* **35**, 975).

Chloressigsäure-[4-jod-2-methyl-anilid] $C_9H_9ONClI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 5-Jod-2-amino-toluol und Chloracetylchlorid in Toluol bei 110—120° (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 111). — Nadeln (aus Chloroform). F: 161,5—162,5° (korr.). Löslich in Alkohol und Aceton. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 315.

α-[4-Jod-2-methyl-phenyliminomethyl]-acetessigsäureäthylester bezw. α-[4-Jod-2-methyl-anilinomethylen]-acetessigsäureäthylester $C_{14}H_{16}O_3NI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot N{:}CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CH{:}C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N.N'-Bis-[4-jod-2-methyl-phenyl]-formamidin und Acetessigester in der Hitze, neben α-[4-Jod-2-methyl-phenyliminomethyl]-acetessigsäure-[4-jod-2-methyl-anilid] (s. d. folgende Verbindung) (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* **35**, 975). — Krystalle (aus Alkohol). F: 137° bis 138°.

α-[4-Jod-2-methyl-phenyliminomethyl]-acetessigsäure-[4-jod-2-methyl-anilid] bezw. α-[4-Jod-2-methyl-anilinomethylen]-acetessigsäure-[4-jod-2-methyl-anilid] $C_{19}H_{18}O_2N_2I_2 = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot N{:}CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3I \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CH{:}C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3I \cdot CH_3$. *B.* s. bei der vorhergehenden Verbindung. — Nadeln (aus Benzol + Gasolin). F: 238° (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* **35**, 975). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

[4-Jod-2-methyl-phenyliminomethyl]-malonsäure-äthylester-[4-jod-2-methyl-anilid] bezw. [4-Jod-2-methyl-anilinomethylen]-malonsäure-äthylester-[4-jod-2-methyl-anilid] $C_{20}H_{20}O_3N_2I_2 = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot N{:}CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3I \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CH{:}C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3I \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Bis-[4-jod-2-methyl-phenyl]-formamidin und Malonsäurediäthylester in der Hitze (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* **35**, 975). — F: 201°.

[4-Jod-2-methyl-phenyliminomethyl]-cyanessigsäureäthylester bezw. [4-Jod-2-methyl-anilinomethylen]-cyanessigsäureäthylester $C_{13}H_{13}O_2N_2I = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot N{:}CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CH{:}C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N.N'-Bis-[4-jod-2-methyl-phenyl]-formamidin und Cyanessigester in der Hitze (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* **35**, 975). — F: 207°.

3.5-Dijod-2-acetamino-toluol $C_9H_9ONI_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung auf 2-Acetamino-3.5-bis-acetoxymercuri-toluol (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* **45**, 2818). — Nadeln (aus Alkohol). F: 222,5° (korr.).

CH_3 · NH·CO·CH_3 · I. · I

3.6-Dijod-2-amino-toluol, 3.6-Dijod-2-methyl-anilin $C_7H_7NI_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.6-Dijod-2-nitro-toluol durch Reduktion mit wäßrig-alkoholischer, ammoniakalischer Ferrosulfat-Lösung bei 60—100° (WHEELER, *Am.* **44**, 137). — Nadeln (aus Alkohol). F: 86°.

CH_3 · I · NH_2 · I

4.5-Dijod-2-amino-toluol, 4.5-Dijod-2-methyl-anilin $C_7H_7NI_2 = CH_3 \cdot C_6H_2I_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Jod-2-amino-toluol bei Einw. von Jod oder Jodmonochlorid in Eisessig (WHEELER, *Am.* **44**, 500). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 85°.

5-Nitroso-2-äthylamino-toluol $C_9H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO) \cdot NH \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit 2-Methyl-benzochinon-(1.4)-äthylimid-(1)-oxim-(4), Ergw. Bd. VII/VIII, S. 352.

5-Nitroso-2-butylamino-toluol $C_{11}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO) \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ ist desmotrop mit 2-Methyl-benzochinon-(1.4)-butylimid-(1)-oxim-(4), Ergw. Bd. VII/VIII, S. 352.

3-Nitro-2-amino-toluol, 6-Nitro-2-methyl-anilin $C_7H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 843)*. *Darst.* Man löst 80 g Essigsäure-o-toluidid in 56 cm³ Acetanhydrid und 70 cm³ Eisessig in der Hitze, gibt bei 15—20° ein Gemisch aus 24 cm³ Salpetersäure (D: 1,51—1,52) und 35 cm³ Eisessig unter Rühren langsam hinzu, bewahrt das Reaktionsgemisch über Nacht bei 0° auf, versetzt mit 600 cm³ Eiswasser und kocht dann das Gemisch von 3-Nitro-2-acetamino-toluol und 5-Nitro-2-acetamino-toluol 2 Stunden mit 240 cm³ 20%iger Salzsäure; aus dem Gemisch von 3-Nitro-2-amino-toluol und 5-Nitro-2-amino-toluol wird die 3-Nitro-Verbindung durch Zusatz von 600 cm³ Wasser ausgefällt; aus der Mutterlauge wird durch Ammoniak 5-Nitro-2-amino-toluol abgeschieden (GABRIEL, THIEME, *B.* **52**, 1080; vgl. auch MEISENHEIMER, HESSE, *B.* **52**, 1171). — D_4^{100}: 1,1900; D_4^{120}: 1,1722; D_4^{140}: 1,1546; Oberflächenspannung zwischen 105° (39,2 dyn/cm) und 201,2° (30,7 dyn/cm): JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 149. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1300. — Gibt bei der Einw. von CAROscher Säure in verd. Alkohol 2-Nitroso-3-nitro-toluol (M., H.). Liefert bei der Reduktion mit siedender Jodwasserstoffsäure 2.3-Diamino-toluol (G., TH.). Gibt bei der Einw. von Jodmonochlorid in siedendem Eisessig 5-Jod-3-nitro-2-amino-toluol (WHEELER, *Am.* **44**, 497).

CH_3 · NH_2 · NO_2

3-Nitro-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 843)*. Läßt sich von 5-Nitro-2-acetamino-toluol durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol, in dem das 5-Nitro-2-acetamino-toluol weniger löslich ist, trennen (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **24** I, 889). Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) bei 0° 3.5-Dinitro-2-acetamino-toluol.

4-Nitro-2-amino-toluol, 5-Nitro-2-methyl-anilin $C_7H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 844)*. *B.* Durch Reduktion von 2.4-Dinitro-toluol mit Eisenspänen und Schwefeldioxyd in Wasser bei 80—90° (POMERANZ, D. R. P. 289454; *C.* **1916** I, 275; *Frdl.* **12**, 119). — F: 107° (P.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1300. — Gibt bei der Einw. von Jodmonochlorid in Eisessig 5-Jod-4-nitro-2-amino-toluol (WHEELER, *Am.* **44**, 500). Wird unter der Bezeichnung Echtscharlach G Base zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser verwendet (*Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 85; vgl. auch Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 256999; *C.* **1913** I, 1077; *Frdl.* **11**, 462).

CH_3 · NH_2 · NO_2

4-Nitro-2-methylamino-toluol $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 844)*. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-2-methylnitrosamino-toluol mit alkoh. Salzsäure (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **52**, 300; vgl. GNEHM, BLUMER, *A.* **304**, 101, 102). — Über die beiden Modifikationen vgl. HANTZSCH, *B.* **43**, 1672.

4-Nitro-2-dimethylamino-toluol $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 845)*. *B.* Aus Trimethyl-[5-nitro-2-methyl-phenyl]-ammoniumjodid beim Erhitzen auf 180° unter 13 mm Druck (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **52**, 300). — F: 13,5—15° (V., S.). Kp_{16}: 160° (V., S.). — Liefert mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung 4-Nitro-2-methylnitrosamino-toluol (V., S.). — $C_9H_{12}O_2N_2 + HCl$. Fast farblose Prismen (aus Alkohol). Beginnt bei 192° sich zu zersetzen; F: 197° (Zers.) (V., S.). — $C_9H_{12}O_2N_2 + 2HCl$. Pulver. Dampfdruck von Chlorwasserstoff über dem Salz zwischen 0° und 63°: EPHRAIM, *B.* **47**, 1835.

S. 845, Zeile 15 v. o. hinter „Kp_{40}: 178°" schalte ein „(St.)"; Zeile 18 v. o. statt „(K.)" lies „(R.)".

Trimethyl-[5-nitro-2-methyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ *(S. 845)*. *B.* Das Nitrat entsteht aus dem Nitrat des Trimethyl-o-tolyl-ammoniumhydroxyds durch Kochen mit Salpetersäure (D: 1,51); die freie Base erhält man aus dem Jodid durch Einw. von Silberoxyd in wäßr. Lösung (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **52**, 298, 301). — Die wäßr. Lösung färbt sich beim Aufbewahren bald gelb bis braun, dann rot. Beim Erhitzen der wäßr. Lösung im Rohr auf 150° oder beim raschen Eindampfen im Vakuum und nachfolgenden Erhitzen auf 170—180° unter 15—30 mm Druck erhält man 3-Nitro-dimethylanilin, Trimethylamin und andere Produkte. — Jodid $C_{10}H_{15}O_2N_2 \cdot I$. Goldgelbe Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 195°, bei langsamem Erhitzen bei 180° unter Zerfall in Methyljodid und 4-Nitro-2-dimethylamino-toluol. — Nitrat $C_{10}H_{15}O_2N_2 \cdot NO_3$. Gelbliche Nadeln. Beginnt bei ca. 210° sich zu zersetzen; F: 230° bis 235° (Zers.). Löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. Gibt mit 33%iger Kalilauge eine blaugrüne Färbung, die auf Zusatz von Wasser in Rot bis Violett übergeht und allmählich schmutzig braun wird. — Chloraurat. Gelbe Blättchen. F: ca. 200° (Zers.). — $C_{10}H_{15}O_2N_2 \cdot Cl + HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: ca. 226° (Zers.). Schwer löslich. Färbt sich an der Luft rötlichgelb. — Chloroplatinat. Orangefarbene bis hellbraune Nadeln und Prismen. F: ca. 233° (Zers.). — Pikrat $C_{10}H_{15}O_2N_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: ca. 202°.

4-Nitro-2-äthylamino-toluol $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_2H_5$ *(S. 845)*. Hellgelbe Krystalle. F: 81° (HANTZSCH, *B.* **43**, 1673).

4(?)-Nitro-2-cinnamalamino-toluol $C_{16}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4(?)-Nitro-2-amino-toluol und Zimtaldehyd in Alkohol bei 100° (SENIER, GALLAGHER, *Soc.* **113**, 31). — Schwach grünlichgelbe Krystalle. F: 126° (korr.). Löslich in Alkohol und Eisessig.

4-Nitro-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 845)*. Existiert in drei Modifikationen (CHATTAWAY, *Soc.* **113**, 897). Die erste Modifikation bildet sehr schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol) und geht beim Aufbewahren in Alkohol über die zweite Modifikation (gelbe monokline Tafeln) in die dritte Modifikation (farblose haarähnliche Nadeln) über. Alle drei Modifikationen schmelzen bei 150—151°.

3-Nitro-benzoesäure-[5-nitro-2-methyl-anilid] $C_{14}H_{11}O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-2-amino-toluol und 3-Nitro-benzoylchlorid (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 221433; *C.* **1910** I, 1768; *Frdl.* **10**, 912). — Blättchen (aus Alkohol). F: 193°.

4-Nitro-benzoesäure-[5-nitro-2-methyl-anilid] $C_{14}H_{11}O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-2-amino-toluol und 4-Nitro-benzoylchlorid (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 221433; *C.* **1910** I, 1768; *Frdl.* **10**, 912). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 214°.

5-Nitro-2-methyl-anilinoessigsäure, N-[5-Nitro-2-methyl-phenyl]-glycin $C_9H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch allmähliches Erhitzen von 3 Mol 4-Nitro-2-amino-toluol und 1 Mol Bromessigsäure zuerst auf 60°, dann auf 120° (POLLAK, *J. pr.* [2] **91**, 287). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 140°. Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer löslich in Benzol und kaltem Wasser. — Beim Erhitzen auf 150—160° entsteht 1.4-Bis-[5-nitro-2-methyl-phenyl]-2.5-dioxo-piperazin (P., *J. pr.* [2] **91**, 294). Liefert bei der Reduktion mit Zinnstaub und warmer konz. Salzsäure 5-Amino-2-methyl-anilinoessigsäure (P., *J. pr.* [2] **91**, 293). — $Cu(C_9H_9O_4N_2)_2 + H_2O$. Hellgrüne Krystalle (aus Alkohol). Verliert beim Erhitzen Krystallwasser und wird grau. F: 195°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, Nitrobenzol und heißem Wasser, unlöslich in Benzol, Äther, Aceton und kaltem Wasser. — $AgC_9H_9O_4N_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen plötzlich. Schwärzt sich an der Luft.

5-Nitro-2-methyl-anilinoessigsäuremethylester, N-[5-Nitro-2-methyl-phenyl]-glycinmethylester $C_{10}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Silbersalzes der 5-Nitro-2-methyl-anilinoessigsäure mit Methyljodid in Benzol (POLLAK, *J. pr.* [2] **91**, 291). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 108°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther, Chloroform und Wasser.

5-Nitro-2-methyl-anilinoessigsäureäthylester, N-[5-Nitro-2-methyl-phenyl]-glycinäthylester $C_{11}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der 5-Nitro-2-methyl-anilinoessigsäure (POLLAK, *J. pr.* [2] **91**, 292). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 42°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, sehr wenig löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-[5-nitro-2-methyl-anilid] $C_{18}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-2-amino-toluol mit 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und Thionylchlorid in Chlorbenzol auf 110—120° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron,

D. R. P. 264527; C. 1913 II, 1262; Frdl. 12, 911). — Gelbliches Krystallpulver (aus Chlorbenzol). F: 233—234°. Löslich in Natronlauge mit gelblicher Farbe.

4-Nitro-2-methylnitrosamino-toluol, Methyl-[5-nitro-2-methyl-phenyl]-nitrosamin $C_8H_9O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(NO) \cdot CH_3$ *(S. 846). B.* Aus 4-Nitro-2-dimethylamino-toluol durch Einw. von Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (VORLÄNDER, SIEBERT, B. 52, 300). — F: 95—97°.

5-Nitro-2-amino-toluol, 4-Nitro-2-methyl-anilin $C_7H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 846). Darst.* Aus o-Toluidin durch Einw. von Salpeterschwefelsäure (JANSEN, C. 1913 II, 761). Zur Darstellung aus Essigsäure-o-toluidid vgl. bei 3-Nitro-2-amino-toluol, S. 392. — F: 131° (MEISENHEIMER, HESSE, B. 52, 1171). D_4^{140}: 1,1586; D_4^{160}: 1,1423; D_4^{180}: 1,1250; Oberflächenspannung zwischen 142° (43,0 dyn/cm) und 184,5° (36,3 dyn/cm): JAEGER, Z. anorg. Ch. 101, 150. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, Soc. 107, 1300. — Gibt beim Schütteln mit Sulfomonopersäure 6-Nitroso-3-nitro-toluol (MEI., H., B. 52, 1174). Liefert bei der Reduktion mit Glucose in heißer Natronlauge 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-azoxybenzol (J.). Liefert bei der Einw. von Jodmonochlorid in Eisessig 3-Jod-5-nitro-2-amino-toluol (WHEELER, HOFFMAN, Am. 44, 502). Wird unter der Bezeichnung Echtrot RL Base zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser verwendet (*Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 82; vgl. auch AGFA, D. R. P. 229266; C. 1911 I, 106; Frdl. 10, 943).

CH_3, $\cdot NH_2$, $O_2N \cdot$ (Strukturformel)

S. 847, Zeile 1 v. o. statt „Syst. No. 1873" lies „Bd. XIII, S. 144". Zeile 7 v. o. nach „(Bd. VI, S. 366)" füge ein „(NEVILE, WINTHER, B. 15, 2978; vgl. NOELTING, B. 37, 2560)".

5-Nitro-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 847). B.* Durch Acetylierung von 5-Nitro-2-amino-toluol (BOGERT, COOK, Am. Soc. 28, 1451). Zur Trennung von 3-Nitro-2-acetamino-toluol s. dort (S. 392). — F: 198° (B., C.), 201,6° (KÖRNER, CONTARDI, R. A. L. [5] 24 I, 890). Löslich in 15 Tln. heißem Alkohol (K., C.). — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) bei 0° 3.5-Dinitro-2-acetamino-toluol (K., C.).

5-Nitro-2-chloracetamino-toluol, Chloressigsäure-[4-nitro-2-methyl-anilid] $C_9H_9O_3N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 5-Nitro-2-amino-toluol und Chloracetylchlorid in Benzol (BECKURTS, FRERICHS, Ar. 253, 255). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 122°. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

4-Nitro-2-methyl-anilinoessigsäure, N-[4-Nitro-2-methyl-phenyl]-glycin $C_9H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3 Mol 5-Nitro-2-amino-toluol und 1 Mol Bromessigsäure bei 120—130° (POLLAK, J. pr. [2] 91, 300). — Rotbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 192°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Chloroform und Aceton, unlöslich in Äther und Nitrobenzol. — Silbersalz. Explosiv. — $Ba(C_9H_9O_4N_2)_2 + 0,5H_2O$. Gelbbraune Nadeln. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. — $Pb(C_9H_9O_4N_2)_2$. Hellgelber Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther.

4-Nitro-2-methyl-anilinoessigsäuremethylester, N-[4-Nitro-2-methyl-phenyl]-glycinmethylester $C_{10}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Silbersalzes der 4-Nitro-2-methyl-anilinoessigsäure mit Methyljodid in Benzol (POLLAK, J. pr. [2] 91, 304). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 82°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol.

4-Nitro-2-methyl-anilinoessigsäureäthylester, N-[4-Nitro-2-methyl-phenyl]-glycinäthylester $C_{11}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 5-Nitro-2-amino-toluol mit Chloressigsäureäthylester in Alkohol im Rohr auf 130—140° (POLLAK, J. pr. [2] 91, 303). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der 4-Nitro-2-methyl-anilinoessigsäure (P.). — Krystalle (aus Benzol). F: 87°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser.

Rhodanessigsäure-[4-nitro-2-methyl-anilid] $C_{10}H_9O_3N_3S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus Chloressigsäure-[4-nitro-2-methyl-anilid] und Kaliumrhodanid in warmer alkoh. Lösung (BECKURTS, FRERICHS, Ar. 253, 256). — Säulen (aus Alkohol). F: 158°. Löslich in Alkohol, Äther und Essigester. — Gibt beim Kochen mit Wasser oder kurzen Erhitzen mit Essigsäure 2-Imino-3-[4-nitro-2-methyl-phenyl]-thiazolidon-(4).

N-Nitroso-N-[4-nitro-2-methyl-phenyl]-glycin, Carboxymethyl-[4-nitro-2-methyl-phenyl]-nitrosamin $C_9H_9O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Nitro-2-methyl-anilinoessigsäure durch Einw. von Natriumnitrit in Essigsäure (POLLAK,

J. pr. [2] **91**, 302). — F: 110°. Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther und Nitrobenzol, unlöslich in Benzol, Chloroform, Petroläther und Wasser.

6-Nitro-2-amino-toluol, 3-Nitro-2-methyl-anilin $C_7H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 848). Darst.* Durch Reduktion von 2.6-Dinitrotoluol mit Schwefelwasserstoff in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung (Wheeler, *Am.* **44**, 136). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: Morgan, Moss, Porter, *Soc.* **107**, 1300. — Liefert bei der Einw. von Brom in Eisessig 3.5-Dibrom-6-nitro-2-amino-toluol (Blanksma, *C.* **1914** I, 971). Gibt bei der Einw. von Jod bei Gegenwart von Calciumcarbonat in Wasser + Äther in der Wärme 5-Jod-6-nitro-2-amino-toluol (Wh.).

CH_3; $O_2N\cdot$; $\cdot NH_2$

S. 848, Zeile 1 v. u. statt „Syst. No. 1873" lies „Bd. XIII, S. 148".

3-Nitro-2-methyl-anilinoessigsäure, N-[3-Nitro-2-methyl-phenyl]-glycin $C_9H_{10}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3 Mol 6-Nitro-2-amino-toluol und 1 Mol Bromessigsäure bei 90—100° (Pollak, *J. pr.* [2] **91**, 297). — Gelbbraune Prismen (aus Alkohol). F: 152°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Nitrobenzol, schwer in Äther, Eisessig und heißem Wasser, unlöslich in Chloroform, Benzol und Petroläther. — $Pb(C_9H_9O_4N_2)_2 + H_2O$. Graugelber Niederschlag. F: 170°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther, Aceton und kaltem Wasser.

5-Chlor-4-nitro-2-amino-toluol, 4-Chlor-5-nitro-2-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel *(S. 849). B.* Zur Bildung aus dem Nitrat des 5-Chlor-2-amino-toluols und konz. Schwefelsäure vgl. Wibaut, *R.* **32**, 295. — F: 124°.

CH_3; $\cdot NH_2$; $Cl\cdot$; NO_2

3-Chlor-5-nitro-2-amino-toluol, 6-Chlor-4-nitro-2-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel *(S. 849).* Die Diazoverbindung gibt mit β-Naphthol einen roten Azofarbstoff (Agfa, D.R.P. 222064; *C.* **1910** I, 2002; *Frdl.* **10**, 944).

CH_3; $\cdot NH_2$; $O_2N\cdot$; $\cdot Cl$

5-Chlor-6-nitro-2-amino-toluol, 4-Chlor-3-nitro-2-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel *(S. 850).* Zur *B.* aus 6-Nitro-2-hydroxylamino-toluol vgl. Wibaut, *R.* **32**, 290. — F: 92—94°.

CH_3; $O_2N\cdot$; $\cdot NH_2$; $Cl\cdot$

5-Chlor-6-nitro-2-acetamino-toluol $C_9H_9O_3N_2Cl = CH_3\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 850).* F: 153—154° (Wibaut, *R.* **32**, 291).

6-Brom-3-nitro-2-amino-toluol, 3-Brom-6-nitro-2-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Brom-3-nitro-2-acetamino-toluol durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 110° (Blanksma, *C.* **1913** I, 393). — Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 144°. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

CH_3; $Br\cdot$; $\cdot NH_2$; $\cdot NO_2$

6-Brom-3-nitro-2-acetamino-toluol $C_9H_9O_3N_2Br = CH_3\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Brom-2-acetamino-toluol durch Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,45) (Blanksma, *C.* **1913** I, 393). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 199°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Benzol.

3.5-Dibrom-6-nitro-2-amino-toluol, 4.6-Dibrom-3-nitro-2-methyl-anilin $C_7H_6O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Brom auf 6-Nitro-2-amino-toluol in Eisessig (Blanksma, *C.* **1914** I, 971). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Benzin.

CH_3; $O_2N\cdot$; $\cdot NH_2$; $Br\cdot$; $\cdot Br$

3.5.6-Tribrom-4-nitro-2-amino-toluol, 3.4.6-Tribrom-5-nitro-2-methyl-anilin $C_7H_5O_2N_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung von 3.5.6-Tribrom-4-nitro-2-acetamino-toluol mit konz. Schwefelsäure bei 120° (Blanksma, *C.* **1914** I, 971). — Hellbraune Krystalle. F: 203°.

CH_3; $Br\cdot$; $\cdot NH_2$; $Br\cdot$; $\cdot Br$; NO_2

3.5.6-Tribrom-4-nitro-2-acetamino-toluol $C_9H_7O_3N_2Br_3 = CH_3\cdot C_6Br_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von 3.5.6-Tribrom-2-acetamino-toluol mit Salpetersäure (D: 1,52) (Blanksma, *C.* **1914** I, 971). — F: 275°.

5-Jod-3-nitro-2-amino-toluol, 4-Jod-6-nitro-2-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-2-amino-toluol durch Einw. von Jodmonochlorid in siedendem Eisessig (WHEELER, *Am.* **44**, 497). — Orangefarbige Nadeln (aus Alkohol). F: 135°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser.

CH_3 ; NH_2 ; NO_2 ; I

5-Jod-4-nitro-2-amino-toluol, 4-Jod-5-nitro-2-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-2-amino-toluol durch Einw. von Jodmonochlorid in Eisessig (WHEELER, *Am.* **44**, 500). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 109°.

CH_3 ; NH_2 ; I ; NO_2

3-Jod-5-nitro-2-amino-toluol, 6-Jod-4-nitro-2-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-2-amino-toluol durch Einw. von Jodmonochlorid in heißem Eisessig (WHEELER, *Am.* **44**, 502). — Braune Prismen (aus Alkohol). F: 173°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser, Alkalien und verd. Säuren.

CH_3 ; NH_2 ; O_2N ; I

5-Jod-6-nitro-2-amino-toluol, 4-Jod-3-nitro-2-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-2-amino-toluol durch Einw. von 1 Mol Jod bei Gegenwart von Calciumcarbonat in Wasser + Äther in der Wärme (WHEELER, *Am.* **44**, 136). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 85°.

CH_3 ; O_2N ; NH_2 ; I

3.5-Dinitro-2-amino-toluol, 4.6-Dinitro-2-methyl-anilin $C_7H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 851)*. *B.* Aus 3.5-Dinitro-2-methoxy-toluol oder 3.5-Dinitro-2-äthoxy-toluol durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak (BLANKSMA, *R.* **29**, 411; KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **24 I**, 891; ROBINSON, *Soc.* **109**, 1086). Aus 3.5-Dinitro-2-acetamino-toluol durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 105° (K., C.). — F: 213° (K., C.), 214° (R.). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (K., C.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumsulfid in heißem verdünnten Alkohol 5-Nitro-2.3-diamino-toluol (KYM, RINGER, *B.* **48**, 1674).

CH_3 ; NH_2 ; O_2N ; NO_2

3.5-Dinitro-2-acetamino-toluol $C_9H_9O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 851)*. *B.* Aus Acet-o-toluidid, 3-Nitro-2-acetamino-toluol oder 5-Nitro-2-acetamino-toluol durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) bei 0° (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **24 I**, 890). Aus 3.5-Dinitro-2-amino-toluol durch Kochen mit Acetanhydrid und etwas Schwefelsäure (ROBINSON, *Soc.* **109**, 1086). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205,2° (K., C.), 203° (R.).

3.5-Dinitro-2-methylnitrosamino-toluol, Methyl-[4.6-dinitro-2-methyl-phenyl]-nitrosamin $C_8H_8O_5N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(NO) \cdot CH_3$ *(S. 852)*. *B.* Aus 3.5-Dinitro-2-methylnitramino-toluol durch Einw. von konz. Schwefelsäure (REVERDIN, *Bl.* [4] **9**, 47; *J. pr.* [2] **83**, 169). — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) das Ausgangsmaterial zurück.

3.5-Dinitro-2-methylnitramino-toluol, Methyl-[4.6-dinitro-2-methyl-phenyl]-nitramin $C_8H_8O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$ *(S. 852)*. *B.* Aus 3.5-Dinitro-2-methylnitrosamino-toluol durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) (REVERDIN, *Bl.* [4] **9**, 47; *J. pr.* [2] **83**, 169). — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 3.5-Dinitro-2-methylnitrosamino-toluol.

3.6-Dinitro-2-amino-toluol, 3.6-Dinitro-2-methyl-anilin $C_7H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3.6-Trinitro-toluol durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 110—120°, neben anderen Produkten (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **25 II**, 346; *G.* **47 I**, 236; BRADY, TAYLOR, *Soc.* **117**, 878). — F: 151° (K., C.).

CH_3 ; O_2N ; NH_2 ; NO_2

4.6-Dinitro-2-amino-toluol, 3.5-Dinitro-2-methyl-anilin $C_7H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 852)*. *B.* Durch Reduktion von 2.4.6-Trinitro-toluol mit Schwefelwasserstoff in Alkohol bei Gegenwart einer Spur Ammoniak unter Eiskühlung, neben 2.6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol (ANSCHÜTZ, ZIMMERMANN, *B.* **48**, 154). Aus 2.4.6-Trinitro-toluol bei der elektrolytischen Reduktion in salzsaurer Lösung an einer Kupferkathode, neben 2.6-Dinitro-4-amino-toluol (BRAND, EISENMENGER, *J. pr.* [2] **87**, 497). — F: 135° (B., EI.). — Die Diazolösung gibt, mit siedendem Alkohol behandelt, 2.4-Dinitrotoluol und 4.6-Dinitro-indazol (B., EI.).

CH_3 ; O_2N ; NH_2 ; NO_2

4.6-Dinitro-2-acetamino-toluol $C_9H_9O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dinitro-2-amino-toluol durch Kochen mit Acetanhydrid (BRAND, EISENMENGER, *J. pr.* [2] **87**, 499). — Nädelchen (aus Wasser). F: 224°.

N.N'-Dimethyl-N.N'-bis-[x.x-dinitro-2-methyl-phenyl]-harnstoff $C_{17}H_{16}O_9N_6$ = $[CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(CH_3)]_2CO$. *B.* Aus N.N'-Dimethyl-N.N'-di-o-tolyl-harnstoff durch Einw. von Salpeterschwefelsäure (RASSOW, REUTER, *J. pr.* [2] **85**, 495). — Gelbliches Pulver (aus Alkohol). Sintert bei 80°, zersetzt sich bei 110—115°.

6-Brom-3.5-dinitro-2-amino-toluol, 3-Brom-4.6-dinitro-2-methyl-anilin $C_7H_6O_4N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dibrom-3.5-dinitro-toluol durch 2-stdg. Erwärmen mit alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbad (BLANKSMA, *C.* **1913** I, 393). — Gelbe Krystalle. F: 200°.

[Formel: Benzolring mit CH_3, NH_2, NO_2, O_2N, Br]

6-Brom-3.5-dinitro-2-acetamino-toluol $C_9H_8O_5N_3Br = CH_3 \cdot C_6HBr(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylieren von 6-Brom-3.5-dinitro-2-amino-toluol (BLANKSMA, *C.* **1913** I, 393). — Krystalle. F: oberhalb 300°. Ziemlich leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Alkohol.

2. ***3-Amino-1-methyl-benzol, 3-Amino-toluol, 3-Methyl-anilin, m-Toluidin*** $C_7H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ *(S. 853)*. Kp_{773}: 198,5—199° (RICHARDS, STULL, MATHEWS, SPEYERS, *Am. Soc.* **34**, 987). D_{15}^{19}: 0,9915 (DOBROSSERDOW, Ж. **43**, 125; *C.* **1911** I, 955); D_4^{25}: 0,9603 (THOLE, *Soc.* **103**, 320). Kompressibilität zwischen 100 und 500 megabar bei 20°: $42,7 \times 10^{-6}$ cm²/megadyn (R., ST., M., SP., *Am. Soc.* **34**, 989). Viscosität bei 25° (0,03315) und bei 130° (0,00506 g/cmsec): MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1012; bei 55°: 0,01513 g/cmsec (TH., *Soc.* **103**, 320). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der Flüssigkeit, des Dampfes und der alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* **97**, 1552. Fluorescenzspektrum in Alkohol und alkoh. Salzsäure: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 51. Dielektr.-Konst. bei 19,2° (λ = 60 cm): 5,75 (Do.). Elektrische Doppelbrechung der unverdünnten Substanz: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 69; LIPPMANN, *Z. El. Ch.* **17**, 15; der Lösungen in Benzol: LI. — Dichte und Viscosität einer Lösung in Amylacetat bei 25°: THOLE, *Soc.* **103**, 320. Oberflächenspannung der wäßr. Lösung: BERCZELLER, *Bio. Z.* **66**, 205. Capillarer Aufstieg wäßr. m-Toluidin-Lösungen in Filtrierpapier: SKRAUP, PHILIPPI, *M.* **32**, 366. Farbstärke und Absorptionsspektrum von binären Gemischen mit Nitrobenzol und o-Nitrotoluol: BIRON, MORGULEWA, Ж. **46**, 1606; *C.* **1915** II, 268. Zerstäubungs-Elektrizität von m-Toluidin enthaltenden Gemischen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] **40**, 242; **51**, 544. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,5 \times 10^{-10}$ (bestimmt durch den aus der Verteilung zwischen Wasser und Benzol ermittelten Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids (FLÜRSCHEIM, *Soc.* **97**, 96).

m-Toluidin gibt bei der Hydrierung in Eisessig in Gegenwart von kolloidalem Platin und Salzsäure unter 3 Atm. Überdruck bei 23—26° etwa gleiche Mengen 3-Methyl-cyclohexyl-amin (S. 116) und Bis-[3-methyl-cyclohexyl]-amin; hydriert man bei 55°, so erhält man wenig 3-Methyl-cyclohexylamin und viel Bis-[3-methyl-cyclohexyl]-amin (SKITA, BERENDT, *B.* **52**, 1530). Beim Erwärmen von m-Toluidin mit 1,5 Mol Jod in Gegenwart von Äther, Wasser und Calciumcarbonat erhält man neben geringen Mengen 6-Jod-3-amino-toluol hauptsächlich 4.6-Dijod-3-amino-toluol; bei Anwendung von 3 Mol Jod entsteht 2.4.6-Trijod-3-amino-toluol (WHEELER, *Am.* **44**, 128). {Beim Nitrieren von m-Toluidin ... mit Salpeterschwefelsäure ... (NOELTING, STÖCKLIN, *B.* **24**, 564}; vgl. dazu MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 1397). Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen mit Methanol auf 250—260° außer asymm. o-Xylidin (LIMPACH, *B.* **21**, 646) ein Tetramethylacridin (F: 252—257°), ein Trimethylacridin (F: 203° bis 206°) und andere Produkte (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **47**, 1568). Beim Überleiten von m-Toluidin mit der gleichen Gewichtsmenge Methanol über Aluminiumoxyd bei 350° bis 400° erhält man Methyl-m-toluidin und Dimethyl-m-toluidin (MAILHE, DE GODON, *C. r.* **166**, 565). {Beim Erhitzen von m-Toluidin mit Glycerin und Schwefelsäure in Gegenwart von ... erhält man 7-Methyl-chinolin}; als Oxydationsmittel läßt sich auch H_2SnCl_6 verwenden (DRUCE, *Chem. N.* **119**, 271). m-Toluidin liefert beim Kochen mit Formaldehyd in verd. Schwefelsäure eine Verbindung vom Schmelzpunkt 169—170° (CRONEBERG, Ж. **48**, 308; *C.* **1924** I, 2422; NASTJUKOW, CR., D.R.P. 308839; *C.* **1918** II, 999; *Frdl.* **13**, 245). Gleichgewicht der Reaktion $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + HCO_2H \rightleftharpoons CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHO + H_2O$ in wäßr. Pyridin bei 100°: DAVIS, *Ph. Ch.* **78**, 362; D., RIXON, *Soc.* **107**, 733. Beim Erhitzen mit Orthoameisensäureäthylester auf 180° bildet sich N.N'-Di-m-tolyl-formamidin (REITZENSTEIN, BOENITSCH, *J. pr.* [2] **86**, 63). Gibt in Methanol mit 1 Mol Quecksilberacetat 4.6-Bis-acetoxymercuri-3-amino-toluol, mit einem Überschuß von Quecksilberacetat 2.4.6-Tris-acetoxymercuri-3-amino-toluol (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* **45**, 2812). Bei kurzem Kochen von m-Toluidin mit Acetessigester erhält man Acetessigsäure-m-toluidid (EWINS, KING, *Soc.* **103**, 109). m-Toluidin-hydrochlorid liefert beim Kochen mit Benzoylcyanamid in Alkohol N-m-Tolyl-N'-benzoyl-guanidin (PIERRON, *C. r.* **151**, 1364). Einw. von Benzolsulfochlorid auf m-Toluidin in absol. Äther: SCHWARTZ, DEHN, *Am. Soc.* **39**, 2449. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* 7. Aufl. Bd. II, S. 388.

Salze und additionelle Verbindungen des m-Toluidins.

$C_7H_9N + HCl$. Hydrolyse: FLÜRSCHEIM, *Soc.* **97**, 96. — $C_7H_9N + HClO_4$. Schmilzt und verkohlt bei 200° (DATTA, CHATTERJEE, *Soc.* **115**, 1008). — $C_7H_9N + HBr + AuBr_3$. Dunkelzinnoberrote rhombische(?) Blättchen (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 384). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol. — Verbindung von m-Toluidinoxalat mit Kupferoxalat $2C_7H_9N + C_2H_2O_4 + CuC_2O_4 + 3H_2O$. Blaue Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol (GRÜNWALD, *J. pr.* [2] **88**, 175). — Verbindung von m-Toluidinmalonat mit Kupfermalonat $2C_7H_9N + C_3H_4O_4 + CuC_3H_2O_4 + 3H_2O$. Stahlblaue Krystalle. Wird bei 100° grün (GR., *J. pr.* [2] **88**, 176). — Calcium-di-m-toluidid, Calcium-m-toluidid $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2Ca$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol m-Toluidin mit $^1/_2$ Mol Calciumhydrid unter Luftabschluß (EBLER, D.R.P. 283597; *C.* **1915** I, 1102; *Frdl.* **12**, 122). Spröde Masse. — $2C_7H_9N + ZnCl_2$. Nadeln (REDDELIEN, *A.* **388**, 187 Anm. 1). F: 227° (MOTYLEWSKI, *Anz. Krakau. Akad.* (poln.) **1916**, Sep.), 235° (M., *Anz. Krakau. Akad.* **1916** [2 A], S. 169). — $2C_7H_9N + ZnBr_2$. F: 226° bis 227° (M.). — $2C_7H_9N + ZnI_2$. F: 200—200,5° (M.). — $2C_7H_9N + 2HCl + SnCl_2$. Plättchen. F: 76°; löslich in kaltem Wasser und Alkohol (DRUCE, *Chem. N.* **119**, 272). — $2C_7H_9N + 2HCl + SnCl_4$. Schwach rosafarbene Platten. F: 284° (DR., *Chem. N.* **119**, 272). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Wird durch warmes Wasser hydrolysiert. — $2C_7H_9N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe Krystalle (GUTBIER, FLURY, *J. pr.* [2] **86**, 157). Wird an der Luft trübe. — $2C_7H_9N + 2HBr + TeBr_4$. Rote luftbeständige Krystalle (G., F., *J. pr.* [2] **86**, 163). — $3C_7H_9N + 3HCl + FeCl_3$. Hellgelbe Krystalle (MCKENZIE, *Am.* **50**, 325). Geht beim Umkrystallisieren aus konz. Salzsäure in das nächstfolgende Salz über. — $2C_7H_9N + 2HCl + FeCl_3$. Gelbe Platten (McK., *Am.* **50**, 324). — Verbindung von m-Toluidinmalonat mit Nickelmalonat $2C_7H_9N + C_3H_4O_4 + NiC_3H_2O_4 + 4H_2O$. Rotviolette Blättchen. Wird bei 100° rot (GR., *J. pr.* [2] **88**, 178). — $2C_7H_9N + 2HCl + OsCl_4$. Bräunlichrote rhombische Nadeln (GUTBIER, *B.* **44**, 310). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in verd. Salzsäure. — $2C_7H_9N + 2HBr + OsBr_4$. Schwarzbraune Krystalle (GU., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 327). — $2C_7H_9N + 2HBr + PtBr_4$. Rote Schuppen. F: 266° (unkorr.) (Zers.) (GU., *B.* **43**, 3231).

Verbindung des Oxalats mit Kupferoxalat s. oben. — Salz der Malonsäure $C_7H_9N + C_3H_4O_4$. Prismen. Zersetzt sich bei 93° (GRÜNWALD, *J. pr.* [2] **88**, 169). — Verbindungen des Malonats mit Kupfermalonat und Nickelmalonat s. oben. — Salz der Bernsteinsäure $C_7H_9N + C_4H_6O_4$. Säulen. Zersetzt sich bei 121° (GR., *J. pr.* [2] **88**, 170). Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Salz der Fumarsäure $C_7H_9N + C_4H_4O_4$. Prismen. Zersetzt sich bei 165° (GR., *J. pr.* [2] **88**, 172). Schwer löslich in Wasser. — Salz der Äpfelsäure $C_7H_9N + C_4H_6O_5$. Nadeln. Zersetzt sich bei 103° (GR., *J. pr.* [2] **88**, 171). — Salze der d-Weinsäure. $2C_7H_9N + C_4H_6O_6$. $[\alpha]_D^{15}$: +15,8° (in Wasser; c = 3,6) (CASALE, *R. A. L.* [5] **26** I, 436; *G.* **47** I, 194); Drehungsvermögen in 50%igem Alkohol: MINGUIN, WOHLGEMUTH, *C. r.* **147**, 980; M., *A. ch.* [8] **25**, 148. — $C_7H_9N + C_4H_6O_6$. $[\alpha]_D^{15}$: +16,5° (in Wasser; c = 2,6) (C.); Drehungsvermögen in 50%igem Alkohol: M., W.; M. — Salz der 3.6-Dichlor-phthalsäure $2C_7H_9N + C_8H_4O_4Cl_2$. Hellgelbe Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 176° (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **32**, 1323). — Salz der p-Toluolsulfinsäure $C_7H_9N + C_7H_8O_2S$. Krystalle. F: 120° (HEIDUSCHKA, *J. pr.* [2] **81**, 321). — Salz der p-Toluolsulfonsäure $C_7H_9N + C_7H_8O_3S$. *B.* Bei der Einw. von 3 Mol p-Toluolsulfinsäure auf m-Toluidin in Äther (H.). Krystalle (aus Alkohol). F: 162°. Sehr wenig löslich in Äther.

Funktionelle Derivate des m-Toluidins.

Methyl-m-toluidin $C_8H_{11}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 856)*. *B.* Neben Dimethyl-m-toluidin beim Überleiten eines dampfförmigen Gemisches gleicher Teile m-Toluidin und Methanol über Aluminiumoxyd bei 350—400° (MAILHE, DE GODON, *C. r.* **166**, 565).

Dimethyl-m-toluidin $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 857)*. *B.* Neben Methyl-m-toluidin beim Überleiten eines dampfförmigen Gemisches gleicher Teile m-Toluidin und Methanol über Aluminiumoxyd bei 350—400° (MAILHE, DE GODON, *C. r.* **166**, 565). {Bei 3-stdg. Erhitzen von m-Toluidin mit ... Dimethylsulfat ... *C.* **1908** II, 877}; vgl. dazu VORLÄNDER, SPRECKELS, *B.* **52**, 309 Anm. 1. — Gibt mit Brom in Eisessig 6-Brom-3-dimethylamino-toluol (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3468). Geschwindigkeit der Reaktion mit Allylbromid in Alkohol bei 40°: THOMAS, *Soc.* **103**, 598. Beim Erwärmen mit Bromcyan entstehen Trimethyl-m-tolyl-ammoniumbromid und Methyl-m-tolyl-cyanamid (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3473). Beim Erwärmen mit Jodacetonitril erhält man Trimethyl-m-tolyl-ammoniumjodid und N-Methyl-N-cyanmethyl-m-toluidin (v. BR., KR.).

Trimethyl-m-tolyl-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ *(S. 857)*. *B.* Die entsprechenden Salze entstehen beim Methylieren von m-Toluidin mit Dimethylsulfat und Sodalösung (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **52**, 302) oder beim Erwärmen von Dimethyl-m-toluidin mit Bromcyan oder mit Jodacetonitril (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3473). — Bromid $C_{10}H_{16}N \cdot Br$. Verflüchtigt sich bei ca. 200°, ohne zu schmelzen (v. BR., K.).

Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Jodid $C_{10}H_{16}N\cdot I$. F: 177°; schwer löslich in Alkohol (v. Br., K.). — Nitrat $C_{10}H_{16}N\cdot NO_3$. Prismen. Schmilzt gegen 134° (V., Sie.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Gibt beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,51) Trimethyl-[4-nitro-3-methyl-phenyl]-ammoniumnitrat (V., Sie.). Beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung erhält man Dimethyl-m-toluidin (V., Spreckels, *B.* **52**, 310). — Pikrat $C_{10}H_{16}N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln. F: ca. 108°; schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (V., Sie.).

[2.4-Dinitro-phenyl]-m-toluidin, 2′.4′-Dinitro-3-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$ *(S. 857).* Scharlachrot. F: 159° (Hantzsch, *B.* **43**, 1675). Absorptionsspektrum in Alkohol und Chloroform: H., *B.* **43**, 1682.

Pikryl-m-toluidin, 2′.4′.6′-Trinitro-3-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{10}O_6N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$ *(S. 857).* Über die Existenz verschiedener farbiger Modifikationen vgl. Hantzsch, *B.* **43**, 1679.

Bis-[β-oxy-äthyl]-m-toluidin $C_{11}H_{17}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Durch Umsetzung von 1 Mol m-Toluidin mit 2 Mol Glykolchlorhydrin in Gegenwart von Alkali (I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.). — Krystalle (aus Benzol). F: 71—72° (I. G. F.). — Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethan-Farbstoffen: Bayer & Co., D.R.P. 278423; *C.* **1914 II**, 1013; *Frdl.* **12**, 209.

Benzal-m-toluidin, Benzaldehyd-m-tolylimid $C_{14}H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von m-Toluidin mit Benzaldehyd (Law, *Soc.* **101**, 154). — Gelbliches Öl. Kp_{775}: 315° (L., *Soc.* **101**, 158). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion Benzyl-m-toluidin (L.). Kondensiert sich mit Aceton oder Benzalaceton in alkoh. Lösung zu 2.6-Diphenyl-1-m-tolyl-piperidon-(4) (Mayer, *Bl.* [4] **19**, 453). Gibt mit Methyläthylketon in alkoh. Lösung Äthyl-[β-m-toluidino-β-phenyl-äthyl]-keton; reagiert analog mit Methylnonylketon (M., *Bl.* [4] **19**, 429).

[4-Chlor-benzal]-m-toluidin $C_{14}H_{12}NCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4Cl$ *(S. 858).* Krystalle (aus Petroläther). F: 28° (Law, *Soc.* **101**, 165). — Bei der elektrolytischen Reduktion entsteht [4-Chlor-benzyl]-m-toluidin.

[2-Nitro-benzal]-m-toluidin $C_{14}H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Gelb. F: 52° bis 53° (Senier, Clarke, *Soc.* **105**, 1918). Verhalten beim Belichten und beim Abkühlen auf tiefe Temperatur: S., Cl.

[α-Phenyl-äthyliden]-m-toluidin, Acetophenon-m-tolylimid $C_{15}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Acetophenon mit m-Toluidin bei Gegenwart von m-Toluidin-Zinkchlorid auf 160—180° (Reddelien, *A.* **388**, 187). — Hellgelbes Öl. Kp_{13}: 181—182°. — Wird durch verd. Mineralsäuren in Acetophenon und m-Toluidin gespalten.

[3-Methyl-benzal]-m-toluidin, m-Toluylaldehyd-m-tolylimid $C_{15}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von m-Toluidin mit m-Toluylaldehyd (Law, *Soc.* **101**, 154). — Gelbliches Öl. Zersetzt sich beim Destillieren (L., *Soc.* **101**, 163). — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion [3-Methyl-benzyl]-m-toluidin.

[4-Methyl-benzal]-m-toluidin, p-Toluylaldehyd-m-tolylimid $C_{15}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von m-Toluidin mit p-Toluylaldehyd (Law, *Soc.* **101**, 154, 162). — Gelblichbraunes Öl. — Bei der elektrolytischen Reduktion entsteht [4-Methyl-benzyl]-m-toluidin.

3-m-Tolylimino-d-campher, [d-Campher]-chinon-m-tolylimid-(3) $C_{17}H_{21}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C_{10}H_{14}O$. *B.* Beim Erwärmen von Campherchinon und m-Toluidin in Gegenwart von wasserfreiem Natriumsulfat auf dem Wasserbad (Singh, Mazumder, *Soc.* **115**, 569). — Gelbe Prismen (aus 50%igem Alkohol). F: 85—86°. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{29,5}$: +660,7° (in Chloroform; c = 0,3); $[\alpha]_D^{31}$: +589,7° (in Methanol; c = 0,5).

Benzil-mono-m-tolylimid $C_{21}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt Benzil mit m-Toluidin und wenig Jod 5 Minuten auf 130° (Knoevenagel, *J. pr.* [2] **89**, 42). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 91°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist indigoblau.

Benzil-bis-m-tolylimid $C_{28}H_{24}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt Benzil mit m-Toluidin und wenig Jod 1½ Stdn. auf 130° (Knoevenagel, *J. pr.* [2] **89**, 42). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 106°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

1.7-Bis-m-tolylimino-hepten-(2)-on-(4) $C_{21}H_{22}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Perchlorat entsteht aus

β-[Furyl-(2)]-acrolein und m-Toluidin in Alkohol in Gegenwart von Überchlorsäure (KÖNIG, *J. pr.* [2] **88**, **214**). — $C_{21}H_{22}ON_2 + HClO_4 + H_2O$. Blaugrüne Nadeln. F: 108°. Leicht löslich in Alkohol. Absorptionsspektrum in Alkohol: K.

[4-Oxy-benzal]-m-toluidin, [4-Oxy-benzaldehyd]-m-tolylimid $C_{14}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 859)*. Farbänderungen bei verschiedenen Temperaturen: SENIER, FORSTER, *Soc.* **105**, 2464.

[2.4-Dioxy-benzal]-m-toluidin, Resorcylaldehyd-m-tolylimid $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus 2.4-Dioxy-benzaldehyd und m-Toluidin in Alkohol (SENIER, GALLAGHER, *Soc.* **113**, 34). — Gelbe Nadeln und scharlachrote Krusten. F: 137° (korr.). Die Lösungen zeigen Dichroismus. Veränderungen beim Belichten und bei verschiedenen Temperaturen: S., G.

[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-m-toluidin, Vanillin-m-tolylimid $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 860)*. Gelbliche Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 84° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 453). Veränderungen beim Zerreiben, beim Belichten und bei verschiedenen Temperaturen: S., F.

Ameisensäure-m-toluidid, Form-m-toluidid $C_8H_9ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHO$ *(S. 860)*. Geschwindigkeit der Bildung aus m-Toluidin und Ameisensäure bei 100°: DAVIS, *Ph. Ch.* **78**, 358. Geschwindigkeit und Gleichgewicht der Reaktion $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + HCO_2H \rightleftharpoons CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHO + H_2O$ in wäßr. Pyridin bei 100°: D.; D., RIXON, *Soc.* **107**, 733.

N.N'-Di-m-tolyl-formamidin $C_{15}H_{16}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 860)*. *B.* Beim Erhitzen von m-Toluidin mit Orthoameisensäureäthylester auf 180° (REITZENSTEIN, BOENITSCH, *J. pr.* [2] **86**, 63). — Nadeln (aus Ligroin). F: 125°.

Essigsäure-m-toluidid, Acet-m-toluidid $C_9H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 860)*. Geschwindigkeit der Bildung aus m-Toluidin und Essigsäure in wäßr. Pyridin bei 100°: DAVIS, *Ph. Ch.* **78**, 360. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Wasser und wäßr. Pyridin-Lösung bei 100°: D., *Ph. Ch.* **78**, 356, 360. Gibt beim Kochen mit Quecksilberacetat in wäßr. Lösung x-Acetoxymercuri-3-acetamino-toluol (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* **45**, 2814). Liefert mit Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff ω-Chlor-4-acetamino-2-methyl-acetophenon (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 134; vgl. RICHTER, *Ar.* **264**, 447).

Chloressigsäure-m-toluidid, Chloracet-m-toluidid $C_9H_{10}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ *(S. 860)*. *B.* Aus m-Toluidin und Chloracetylchlorid in Benzol (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 235) oder bei Gegenwart von verd. Kalilauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 108). — Krystalle (aus Benzol oder Toluol). F: 90—91,5° (korr.) (J., H.), 90—91° (B., F.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Essigester, unlöslich in Wasser (B., F.). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 315.

N.N'-Di-m-tolyl-isovaleramidin $C_{19}H_{24}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Di-m-tolyl-harnstoff mit Isovaleriansäurechlorid im geschlossenen Rohr auf 140—150° (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 132). — Nadeln. F: 102°. — $2C_{19}H_{24}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelb. F: 214°.

Benzoesäure-m-toluidid, Benz-m-toluidid $C_{14}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 861)*. *B.* Beim Überleiten eines Gemisches von Benzoesäuremethylester oder -äthylester und m-Toluidin über Aluminiumoxyd oder Thoriumoxyd bei 480—490° (MAILHE, *C.* **1919** III, 952).

N-l-Menthyl-N'-m-tolyl-benzamidin $C_{24}H_{32}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(C_6H_5):N \cdot C_{10}H_{19}$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man behandelt Benzoyl-l-menthylamin mit Phosphorpentachlorid und setzt das Reaktionsprodukt mit m-Toluidin um (COHEN, MARSHALL, *Soc.* **97**, 332). Durch Kochen von N-m-Tolyl-benzimidchlorid mit l-Menthylamin (C., M.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89—90°. $[\alpha]_D^{16}$: —142° (in Chloroform; c = 2,5). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 232°. Sehr wenig löslich in Wasser. — $2C_{24}H_{32}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: 217°.

Benzoesäure-m-tolylimid-chlorid, N-m-Tolyl-benzimidchlorid $C_{14}H_{12}NCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CCl \cdot C_6H_5$ *(S. 861)*. Krystalle. F: 49—50° (MUMM, VOLQUARTZ, HESSE, *B.* **47**, 754). Kp_{20}: 215—220°.

Dibenzoyl-m-toluidin, N-m-Tolyl-dibenzamid $C_{21}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von N-m-Tolyl-benzimidchlorid in Äther oder Ligroin mit Natriumbenzoat-Lösung (MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* **48**, 387). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140—141°.

Phenylthiopropiolsäure-m-toluidid $C_{16}H_{13}NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot C\vdots C\cdot C_6H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht, wenn man Phenylacetylen-natrium mit m-Tolylsenföl zunächst in Äther, dann in Benzol zum Sieden erhitzt (WORRALL, *Am. Soc.* **39**, 700). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 118—120° (Zers.). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Leicht löslich in Natronlauge.

Oxalsäure-anilid-m-toluidid, N-Phenyl-N'-m-tolyl-oxamid $C_{15}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von m-Toluidin mit Oxanilsäureäthylester auf 180° (SUIDA, *M.* **31**, 591). — Prismen (aus 60%igem Alkohol). F: 168°.

Malonsäure-m-toluidid-nitril, Cyanessigsäure-m-toluidid, Cyanacet-m-toluidid $C_{10}H_{10}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von m-Toluidin mit Cyanessigsäureäthylester auf 160° (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 969). — Krystalle (aus Benzol). F: 138°.

[d-Camphersäure]-α-m-toluidid, N-m-Tolyl-α-campheramidsäure $C_{17}H_{23}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot HC\langle{}^{CH_2\text{——}CH_2}_{C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H}$. *B.* Beim Erhitzen von [d-Camphersäure]-anhydrid mit m-Toluidin auf 150—180° (WOOTTON, *Soc.* **97**, 415). — Nadeln. F: 208—209°. $[\alpha]_D^{19-21}$: +31° (in Aceton; c = 1,5—3) (W., *Soc.* **97**, 408).

N-l-Menthyl-N'-m-tolyl-harnstoff $C_{18}H_{28}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_{19}$ (*S. 863*). $[\alpha]_D$: —80,7° (in Pyridin; c = 5); Rotationsdispersion in Pyridin: KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 57.

N.N-Diphenyl-N'-m-tolyl-harnstoff $C_{20}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von m-Toluidin mit Diphenylcarbamidsäurechlorid in absol. Äther im geschlossenen Rohr auf 115° (DEHN, PLATT, *Am. Soc.* **37**, 2127). — Nadeln (aus Äther), Tafeln (aus Alkohol). F: 125—126°.

N.N'-Di-m-tolyl-guanidin $C_{15}H_{17}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von N.N'-Di-m-tolyl-N''-benzoyl-guanidin mit Kalilauge (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **34**, 169). — Krystalle (aus Alkohol). F: 108—109°.

N-m-Tolyl-N'-benzoyl-guanidin $C_{15}H_{15}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Benzoylcyanamid mit m-Toluidin-hydrochlorid in Alkohol (PIERRON, *C. r.* **151**, 1364). — Nadeln oder Schuppen (aus Benzol + Ligroin). Schmilzt langsam von 71° an. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, weniger leicht in Ligroin, schwer in Wasser. — Hydrochlorid. Prismen. F: 170°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser.

N.N'-Di-m-tolyl-N''-benzoyl-guanidin $C_{22}H_{21}ON_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C:N\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von m-Toluidin mit N-Dichlormethylen-benzamid in Benzol (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **34**, 169). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177—178°. Löslich in siedendem Benzol. — Gibt beim Behandeln mit Kalilauge N.N'-Di-m-tolyl-guanidin.

N-m-Tolyl-N'-carbaminyl-guanidin, [m-Tolyl-guanyl]-harnstoff, m-Tolyl-dicyandiamidin $C_9H_{12}ON_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Eindampfen der alkoh. Suspension von m-Toluoldiazodicyandiamid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CN$ (Syst. No. 2228) mit konz. Salzsäure (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 242). — Blättchen (aus Wasser). F: 97—98°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Benzol. — Hydrochlorid. Prismen. F: 183—184°.

N-m-Tolyl-N'-cyan-guanidin, m-Tolyl-dicyandiamid $C_9H_{10}N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CN$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Suspension von m-Toluoldiazodicyandiamid und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit warmem Wasser (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 251). — Blättchen. F: 193—194°. Schwer löslich in Benzol, löslich in Wasser und Alkohol. Löslich in Alkalien.

m-Tolyl-thiocarbamidsäure-S-benzhydrylester $C_{21}H_{19}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von m-Tolyl-thiocarbamidsäure-S-[α-carboxy-benzhydrylester] mit Pyridin (BECKER, BISTRZYCKI, *Helv.* **2**, 113). — Blättchen. F: 101—102,5°.

m-Tolyl-thiocarbamidsäure-S-[α-carboxy-benzhydrylester] $C_{22}H_{19}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus m-Tolylsenföl und Benzilsäure in Eisessig-Schwefelsäure erst bei 0°, dann bei Zimmertemperatur (BECKER, BISTRZYCKI, *Helv.* **2**, 112). — Krystalle (aus Toluol). Zersetzt sich bei 141°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, löslich in siedendem Toluol. Spaltet beim Erwärmen mit Pyridin Kohlendioxyd ab. Beim Kochen

mit methylalkoholischer Schwefelsäure entsteht 2.4-Dioxo-5.5-diphenyl-3-m-tolyl-thiazolidin (Syst. No. 4298).

N.N′-Di-m-tolyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 864)*. Gibt beim Erhitzen mit Eisenpulver in Maschinenöl auf 280° m-Tolunitril (BAYER & Co., D. R. P. 259363; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 203).

ω-m-Tolyl-thioureidoessigsäureäthylester, **ω-m-Tolyl-thiohydantoinsäureäthylester** $C_{12}H_{16}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus m-Toluidin und Carbäthoxymethyl-isothiocyanat (JOHNSON, HEMINGWAY, *Am. Soc.* **38**, 1557). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 97°.

N-Methyl-N-cyan-m-toluidin, Methyl-m-tolyl-cyanamid $C_9H_{10}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von Dimethyl-m-toluidin mit Bromcyan, neben Trimethyl-m-tolyl-ammoniumbromid (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3473). — Gelbes Öl. Kp_8: 142—144°.

m-Tolylisothiocyanat, m-Tolylsenföl $C_8H_7NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N{:}CS$ *(S. 865)*. Liefert beim Erhitzen mit Eisenpulver in Maschinenöl auf ca. 290° m-Tolunitril (BAYER & Co., D. R. P. 259364; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 205). Reaktion mit Natrium-acetessigester in Äther: WORRALL, *Am. Soc.* **40**, 419; **46**, 2836.

[Methyl-m-toluidino]-essigsäurenitril, N-Methyl-N-cyanmethyl-m-toluidin $C_{10}H_{12}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Erwärmen von Dimethyl-m-toluidin mit Jodacetonitril, neben Trimethyl-m-tolyl-ammoniumjodid (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3474). — Gelbes Öl. Kp_8: 158°. Löslich in Äther. Unlöslich in verd. Säuren.

Rhodanessigsäure-m-toluidid $C_{10}H_{10}ON_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Man erwärmt Chloracet-m-toluidid mit Kaliumrhodanid 15—20 Minuten in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 236). — Gelbliche mikroskopische Säulen (aus verd. Alkohol). F: 136°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Essigester. — Liefert beim Kochen mit Wasser 2-Imino-3-m-tolyl-thiazolidon-(4) (Syst. No. 4298).

α-Mercapto-buttersäure-m-toluidid $C_{11}H_{15}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot SH$. *B.* Beim Erhitzen von α-Carbaminylmercapto-buttersäure-m-toluidid mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 158). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 72°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid in Alkohol α.α′-Dithio-dibuttersäure-di-m-toluidid.

α-Methylmercapto-buttersäure-m-toluidid $C_{12}H_{17}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α-Mercapto-buttersäure-m-toluidid mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 162). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 77°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser.

α-Äthylmercapto-buttersäure-m-toluidid $C_{13}H_{19}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α-Mercapto-buttersäure-m-toluidid mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 163). — Gelbbraunes dickes Öl. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

α-Propylmercapto-buttersäure-m-toluidid $C_{14}H_{21}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α-Mercapto-buttersäure-m-toluidid mit Propylbromid und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 165). — Gelbbraunes zähes Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser.

α-Isopropylmercapto-buttersäure-m-toluidid $C_{14}H_{21}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von α-Mercapto-buttersäure-m-toluidid mit Isopropylbromid und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 166). — Gelbliches Öl. Krystallisiert unterhalb 0° in Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser.

α-Benzylmercapto-buttersäure-m-toluidid $C_{18}H_{21}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Mercapto-buttersäure-m-toluidid und Benzylchlorid in alkoh. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 168). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 83°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

S.S′-Äthylen-bis-[α-mercapto-buttersäure-m-toluidid] $C_{24}H_{32}O_2N_2S_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von α-Mercapto-buttersäure-m-toluidid mit Äthylenbromid und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 169). — Nadeln. F: 114°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Wasser.

S.S′-Isopropyliden-bis-[α-mercapto-buttersäure-m-toluidid] $C_{25}H_{34}O_2N_2S_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S]_2C(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von α-Mercapto-buttersäure-m-toluidid in Aceton (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 171). — Nadeln. F: 153°. Löslich in warmem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Wasser.

α-Carbomethoxymercapto-buttersäure-m-toluidid $C_{13}H_{17}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Mercapto-buttersäure-m-toluidid und Chlorameisensäuremethylester in alkoh. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 172). — Nadeln. F: 87°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser.

α-Carbäthoxymercapto-buttersäure-m-toluidid $C_{14}H_{19}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Mercapto-buttersäure-m-toluidid und Chlorameisensäureäthylester in alkoh. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 174). — Gelbes, nach längerem Aufbewahren krystallinisch erstarrendes Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser.

α-Carbaminylmercapto-buttersäure-m-toluidid $C_{12}H_{16}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von m-Toluidin mit α-Brom-buttersäure und Kaliumrhodanid in Alkohol (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 156). — Nadeln. F: 124°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak α-Mercapto-buttersäure-m-toluidid.

α-Carboxymethylmercapto-buttersäure-m-toluidid $C_{13}H_{17}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von α-Mercapto-buttersäure-m-toluidid mit Chloressigsäure und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 175). — Krystallpulver. F: 118°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser.

α-Carbäthoxymethylmercapto-buttersäure-m-toluidid $C_{15}H_{21}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Mercapto-buttersäure-m-toluidid, Chloressigsäureäthylester und alkoh. Kalilauge (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 177). — Gelbes dickes Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

α-Carbaminylmethylmercapto-buttersäure-m-toluidid $C_{13}H_{18}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Mercapto-buttersäure-m-toluidid und Chloracetamid in alkoh. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 178). — Nadeln. F: 122—123°. Schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol und Eisessig.

α-Anilinoformylmethylmercapto-buttersäure-m-toluidid $C_{19}H_{22}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Mercapto-buttersäure-m-toluidid und Chloressigsäureanilid in alkoh. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 180). — Nadeln. F: 157—158°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol und Eisessig.

α.α'-Dithio-dibuttersäure-di-m-toluidid $C_{22}H_{28}O_2N_2S_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S-]_2$. *B.* Bei der Oxydation von α-Mercapto-buttersäure-m-toluidid mit Eisenchlorid in Alkohol (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 160). — Krystalle. F: 146°. Unlöslich in Äther und Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig in der Wärme.

4-Oxy-benzoesäure-m-toluidid $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Anissäure mit m-Toluidin-hydrochlorid auf 240° (KLEMENC, *B.* **49**, 1374). — Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in Ammoniak.

In wäßr. Lösung rechtsdrehende m-Toluidino-bernsteinsäure, rechtsdrehende N-m-Tolyl-asparaginsäure $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Umsetzen von l-Brombernsteinsäure mit m-Toluidin in verd. Methanol entsteht das m-Toluidinsalz; die freie Säure erhält man daraus über das Bleisalz (LUTZ, Ж. **41**, 1566; *C.* **1910** I, 909). — Verharzt beim Umkrystallisieren aus Alkohol, Äther oder Benzol. $[\alpha]_D$: +20,7° (in Wasser; c = 1,5), —4,0° (in Methanol; c = 1,5), +38,0° (in verd. Schwefelsäure; c = 1,7), +9,2° (in verd. Natronlauge; c = 1,7). — $Ag_2C_{11}H_{11}O_4N$. Amorph. Zersetzlich. — m-Toluidin-Salz $C_{11}H_{13}O_4N + C_7H_9N$. Optisch nicht einheitlich. F: 126°.

In saurer Lösung linksdrehendes m-Toluidino-bernsteinsäure-monoamid, in saurer Lösung linksdrehendes N-m-Tolyl-asparagin $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln von linksdrehender Brom-succinamidsäure mit m-Toluidin in Wasser bei 45° (LUTZ, Ж. **48**, 1887; *C.* **1923** I, 1576). — Krystalle (aus heißem Wasser + wenig m-Toluidin). F: 160—161°. Schwer löslich in verd. Salzsäure. $[\alpha]_D$: —74,8° (in 0,4 n-H_2SO_4; c = 1,1), —77,0° (in 0,5 n-H_2SO_4; c = 1,1).

Oximinoessigsäure-m-toluidid $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH{:}N\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von m-Toluidin mit Chloralhydrat und Hydroxylaminsulfat in schwefelsaurer Lösung (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 239). — F: 146°. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 60—75° und Verdünnen der Reaktionslösung mit Wasser 4-Methyl-isatin und 6-Methylisatin (S.; vgl. a. MAYER, SCHULZE, *B.* **58**, 1467).

Acetessigsäure-m-toluidid $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von m-Toluidin mit Acetessigester (EWINS, KING, *Soc.* **103**, 109). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 57—58° (E., K.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° 2-Oxy-4.7-dimethyl-chinolin (E., K.; vgl. KNORR, *A.* **245**, 370).

Acetthioessigsäure-m-toluidid $C_{11}H_{13}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. Vgl. hierzu WORRALL, *Am. Soc.* **40**, 419; **46**, 2836.

α-m-Tolylimino-phenylessigsäurenitril $C_{15}H_{12}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(CN)\cdot C_6H_5$ *(S. 867). B.* Beim Schütteln von Benzoesäure-m-tolylimidchlorid in Petroläther mit wäßr. Kaliumcyanid-Lösung (MUMM, VOLQUARTZ, HESSE, *B.* **47**, 754). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 37—38°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

1-[Methyl-m-toluidino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-m-tolylimid-hydroxymethylat $C_{21}H_{26}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(OH)(CH_3):CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. — **Bromid** $C_{21}H_{25}N_2\cdot Br$. *B.* Beim Behandeln von 2 Mol Methyl-m-toluidin mit je 1 Mol Bromcyan und Pyridin in Alkohol + Äther (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 372). — Rote Nadeln mit 1 Mol Alkohol (aus verd. Alkohol, dann aus Aceton). F: 83°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 357. — Färbt tannierte Baumwolle orange.

6-Chlor-3-brom-benzol-sulfonsäure-(1)-m-toluidid $C_{13}H_{11}O_2NClBrS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3ClBr$. Rhomben (aus Aceton). Monoklin prismatisch (COLGATE, RODD, *Soc.* **97**, 1596; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 83). F: 159,5°.

N-Nitroso-N-m-tolyl-harnstoff $C_8H_9O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 870).* Bei Einw. von m-Toluidin in alkoh. Lösung erhält man m.m'-Diazoaminotoluol (HAAGER, *M.* **32**, 1099).

Substitutionsprodukte des m-Toluidins.

$1^1.1^1$-Difluor-3-amino-toluol, 3-Difluormethyl-anilin, m-Amino-benzalfluorid $C_7H_7NF_2 = CHF_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von m-Nitro-benzalfluorid mit Zinn + Salzsäure, mit Zinnchlorür in alkoh. Lösung, mit Eisen in essigsaurer Lösung oder mit Aluminiumamalgam und Wasser (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belg.* **1913**, 1088; *C.* **1914** I, 1565). — E: —20,5°. Kp_{30}: 113,5°. $D^{17,5}$: 1,2340. — $C_7H_7NF_2 + HCl$.

$1^1.1^1$-Difluor-3-acetamino-toluol $C_9H_9ONF_2 = CHF_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. F: 74° (VAN HOVE).

2-Chlor-3-amino-toluol, 2-Chlor-3-methyl-anilin C_7H_8NCl, s. nebenstehende Formel *(S. 870). B.* Durch Reduktion von 2-Chlor-3-nitro-toluol mit Eisenpulver und verd. Schwefelsäure bei 50—70° (WIBAUT, *R.* **32**, 255). — E: 6,6°. — Färbt sich am Licht braun.

[Strukturformel: Benzolring mit CH_3, $\cdot Cl$, $\cdot NH_2$]

2-Chlor-3-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 871). B.* Aus 2-Chlor-3-amino-toluol und Acetanhydrid in Benzol (WIBAUT, *R.* **32**, 255). — F: 133° (unkorr.).

2-Chlor-3-benzamino-toluol $C_{14}H_{12}ONCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 2-Chlor-3-amino-toluol mit Benzoylchlorid (WIBAUT, *R.* **32**, 255). — Nadeln. F: 125° (unkorr.).

4-Chlor-3-amino-toluol, 6-Chlor-3-methyl-anilin C_7H_8NCl, s. nebenstehende Formel *(S. 871). B.* Durch Reduktion von 4-Chlor-3-nitro-toluol mit Eisen und Essigsäure + Alkohol auf dem Wasserbad (ULLMANN, v. GLENCK, *B.* **49**, 2494). — F: 29° (U., v. GL.). — Verwendung zur Herstellung gelber Azofarbstoffe auf der Faser: Höchster Farbw., D. R. P. 264916; *C.* **1913** II, 1346; *Frdl.* **11**, 475.

[Strukturformel: Benzolring mit CH_3, $\cdot NH_2$, Cl]

Oximinoessigsäure-[6-chlor-3-methyl-anilid] $C_9H_9O_2N_2Cl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-3-amino-toluol mit Chloralhydrat und Hydroxylaminsulfat in schwefelsaurer Lösung (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 239). — F: 134°. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 80—95° und Verdünnen der Reaktionslösung mit Wasser 7-Chlor-4-methyl-isatin.

6-Chlor-3-amino-toluol, 4-Chlor-3-methyl-anilin C_7H_8NCl, s. nebenstehende Formel *(S. 871). B.* Durch Reduktion von 6-Chlor-3-nitro-toluol mit Eisenpulver und verd. Schwefelsäure bei 50—70° (WIBAUT, *R.* **32**, 253). Beim Erhitzen von 6-Chlor-3-amino-toluol-sulfonsäure-(4) mit 75%iger Schwefelsäure (BASF, D. R. P. 226772; *C.* **1910** II, 1259; *Frdl.* **10**, 931). — F: 83° (unkorr.) (W.).

[Strukturformel: Benzolring mit CH_3, $Cl\cdot$, $\cdot NH_2$]

6-Chlor-3-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 871)*. *B.* Aus 6-Chlor-3-amino-toluol und Acetanhydrid in Benzol (WIBAUT, *R.* **32**, 253). — Krystalle (aus 50%/igem Alkohol). F: 92° (unkorr.) (W.). — Liefert bei der Nitrierung und nachfolgenden Verseifung als Hauptprodukt 6-Chlor-4-nitro-3-amino-toluol (BASF, D. R. P. 226772; *C.* **1910 II**, 1259; *Frdl.* **10**, 931).

6-Chlor-3-benzamino-toluol $C_{14}H_{12}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 6-Chlor-3-amino-toluol mit Benzoylchlorid (WIBAUT, *R.* **32**, 254). — Nadeln. F: 119,5° (unkorr.).

Oximinoessigsäure-[4-chlor-3-methyl-anilid] $C_9H_9O_2N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-3-amino-toluol mit Chloralhydrat und Hydroxylaminsulfat in schwefelsaurer Lösung (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 239). — F: 187°. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 90—105° und Verdünnen der Reaktionslösung mit Wasser 5-Chlor-4-methyl-isatin und 5-Chlor-6-methyl-isatin.

6-Brom-3-dimethylamino-toluol $C_9H_{12}NBr$, s. nebenstehende Formel (*vgl. S. 873*). *B.* Durch Bromieren von Dimethyl-m-toluidin in Eisessig (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3468). — F: 55°. Kp_{17}: 146—148°. Zersetzt sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck. — Gibt mit Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure 5-Brom-2-dimethylamino-4-methyl-benzylalkohol.

[Formel: Benzolring mit CH_3 oben, Br links, $N(CH_3)_2$ rechts unten]

Trimethyl-[4-brom-3-methyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{16}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_{15}BrN \cdot I$ *(S. 873)*. *B.* Aus 6-Brom-3-dimethylamino-toluol und Methyljodid (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3468).

6-Brom-3-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. F: 101° bis 102° (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 515). — Gibt mit Brom in Eisessig 4.6-Dibrom-3-acetamino-toluol. Liefert mit rauchender Salpetersäure in Eisessig bei 5° die Acetylverbindungen von 6-Brom-4-nitro-3-amino-toluol und 6-Brom-2-nitro-3-amino-toluol (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 972; C., D., *Soc.* **105**, 513).

4.5-Dibrom-3-amino-toluol, 5.6-Dibrom-3-methyl-anilin $C_7H_7NBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH_2$ *(S. 874)*. F: 58—59° (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 510).

4.5-Dibrom-3-acetamino-toluol $C_9H_9ONBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 874)*. F: 163,5—164° (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 510). — Gibt beim Bromieren 4.5.6-Tribrom-3-acetamino-toluol (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 975; C., D.).

4.6-Dibrom-3-acetamino-toluol $C_9H_9ONBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 874)*. *B.* Aus 6-Brom-3-acetamino-toluol und Brom in Eisessig (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 515). — F: 168—169°.

5.6-Dibrom-3-amino-toluol, 4.5-Dibrom-3-methyl-anilin $C_7H_7NBr_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 874)*. *B.* Bei der Reduktion von 5.6-Dibrom-3-nitro-toluol mit Zinn und Salzsäure (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 512). — F: 83—85°.

[Formel: Benzolring mit CH_3 oben, Br links oben, Br links unten, NH_2 rechts unten]

2.4.6-Tribrom-3-amino-toluol, 2.4.6-Tribrom-3-methyl-anilin $C_7H_6NBr_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 874)*. *B.* Aus m-Toluidin und der berechneten Menge Brom in Eisessig (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 515; FUCHS, *M.* **36**, 132). — F: 100—101° (C., D.), 101° (F.).

[Formel: Benzolring mit CH_3 oben, Br links oben, Br rechts oben, NH_2 rechts unten, Br unten]

4.5.6-Tribrom-3-amino-toluol, 4.5.6-Tribrom-3-methyl-anilin $C_7H_6NBr_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 874)*. *B.* Durch Kochen von 4.5.6-Tribrom-3-acetamino-toluol mit ca. 62%/iger Schwefelsäure (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 510).

[Formel: Benzolring mit CH_3 oben, Br links oben, Br links unten, NH_2 rechts unten, Br unten]

4.5.6-Tribrom-3-acetamino-toluol $C_9H_8ONBr_3 = CH_3 \cdot C_6HBr_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 875)*. *B.* Aus 4.5-Dibrom-3-acetamino-toluol und Brom in Eisessig (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 510).

4-Jod-3-amino-toluol, 6-Jod-3-methyl-anilin C_7H_8NI, s. nebenstehende Formel *(S. 875)*. *B.* Zur Bildung durch Reduktion von 4-Jod-3-nitro-toluol mit Ferrohydroxyd vgl. WHEELER, *Am.* **44**, 139. — Unangenehm riechende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 38—38,5°. — Verwandelt sich bei längerem Aufbewahren in ein dunkles Öl. Gibt bei Einw. von Jod in Gegenwart von Äther, Wasser und Calciumcarbonat 4.6-Dijod-3-amino-toluol. — $C_7H_8NI + HCl$. Zer-

[Formel: Benzolring mit CH_3 oben, NH_2 rechts unten, I unten]

setzt sich bei 155°. Leicht löslich in heißem Alkohol. Schwer löslich in verd. Salzsäure. Wird durch Wasser hydrolysiert.

4-Jod-3-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 875)*. *B.* Aus 4-Jod-3-amino-toluol und Acetanhydrid (Wheeler, *Am.* **44**, 140). — Prismen (aus Alkohol). F: 151°. — Gibt beim Erwärmen mit Jodmonochlorid in Eisessig 4.6-Dijod-3-acetamino-toluol.

N-Phenyl-N'-[6-jod-3-methyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{14}H_{13}N_2IS = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Jod-3-amino-toluol mit Phenylsenföl in Alkohol (Wheeler, *Am.* **44**, 140). — Krystalle (aus Alkohol). F: 162—163°. Schwer löslich in Alkohol.

5-Jod-3-amino-toluol, 5-Jod-3-methyl-anilin C_7H_8NI, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 24-stündiges Erwärmen von 5-Jod-3-nitro-toluol mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung (Wheeler, *Am.* **44**, 144). — Nadeln (aus Petroläther). F: 78—78,5°.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), I und NH_2]

5-Jod-3-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylieren von 5-Jod-3-amino-toluol (Wheeler, *Am.* **44**, 145). — Platten (aus Alkohol). F: 183°.

6-Jod-3-amino-toluol, 4-Jod-3-methyl-anilin C_7H_8NI, s. nebenstehende Formel *(S. 875)*. *B.* Bei der Reduktion von 6-Jod-3-nitro-toluol mit Eisen und verd. Schwefelsäure (Holleman, *R.* **31**, 269). In geringer Menge beim Erhitzen von m-Toluidin mit Jod in Äther + Wasser in Gegenwart von Calciumcarbonat (Wheeler, *Am.* **44**, 128). Die Acetylverbindung entsteht beim Erhitzen von Acet-m-toluidid mit 1 Mol Jodmonochlorid in Eisessig; man verseift die Acetylverbindung durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (Wh., *Am.* **44**, 130). — Platten (aus Petroläther). F: 37—39° (Wh.), 42° (H.). Verharzt rasch an der Luft (H.; Wh.). Spaltet beim Erwärmen mit Schwefelsäure Jod ab (Wh.). — Hydrochlorid. Blättchen (H.). — Hydrobromid. Krystalle (aus verd. Bromwasserstoffsäure). Verharzt leicht (H.).

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), I und NH_2]

6-Jod-3-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 875)*. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — F: 132—134° (Wheeler, *Am.* **44**, 130).

2.5-Dijod-3-amino-toluol, 2.5-Dijod-3-methyl-anilin $C_7H_7NI_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2.5-Dijod-3-nitro-toluol mit Ferrosulfat und überschüssigem Ammoniak (Wheeler, *Am.* **44**, 497). — Bräunliche Prismen (aus Alkohol). F: 82°. — Liefert bei Einw. von Jod in Gegenwart von Äther, Wasser und Calciumcarbonat 2.5.6-Trijod-3-amino-toluol und 2.4.5.6-Tetrajod-3-amino-toluol.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), I, I und NH_2]

2.5-Dijod-3-acetamino-toluol $C_9H_9ONI_2 = CH_3 \cdot C_6H_2I_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5-Dijod-3-amino-toluol und Acetanhydrid (Wheeler, *Am.* **44**, 498). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198—199°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

2.6-Dijod-3-amino-toluol, 2.4-Dijod-3-methyl-anilin $C_7H_7NI_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dijod-3-acetamino-toluol mit alkoh. Kalilauge (Wheeler, *Am.* **44**, 135). — Nadeln und Prismen (aus Alkohol und Petroläther). F: 88°. — Liefert beim Erwärmen mit Jod in Äther 2.4.6-Trijod-3-amino-toluol. — Hydrochlorid. Leicht löslich in Alkohol, schwer in verd. Salzsäure. Wird durch Wasser zersetzt.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), I, I und NH_2]

2.6-Dijod-3-acetamino-toluol $C_9H_9ONI_2 = CH_3 \cdot C_6H_2I_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Jod-3-acetamino-toluol mit Jodmonochlorid in Eisessig (Wheeler, *Am.* **44**, 134). — Prismen (aus Alkohol). F: 171°. Schwer löslich in Alkohol.

4.5-Dijod-3-amino-toluol, 5.6-Dijod-3-methyl-anilin $C_7H_7NI_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt 4.5-Dijod-3-nitro-toluol mit Ferrosulfat und überschüssigem Ammoniak 5 Stdn. auf 60° (Wheeler, *Am.* **44**, 142). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 66—67°.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), I, NH_2 und I (unten)]

4.5-Dijod-3-acetamino-toluol $C_9H_9ONI_2 = CH_3 \cdot C_6H_2I_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4.5-Dijod-3-amino-toluol mit Acetylchlorid (Wheeler, *Am.* **44**, 143). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183—184°.

4.6-Dijod-3-amino-toluol, 4.6-Dijod-3-methyl-anilin $C_7H_7NI_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von m-Toluidin, 4-Jod-3-amino-toluol oder 6-Jod-3-amino-toluol mit Jod in Gegenwart von Äther, Wasser und Calciumcarbonat (WHEELER, *Am.* **44**, 129, 132, 140). — Nadeln (aus Alkohol). F: 73—74°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Benzol. — Wird an der Luft braun. Spaltet beim Erwärmen mit Schwefelsäure Jod ab. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich. Wird durch Wasser zersetzt. — Sulfat. Schwer löslich. Wird durch Wasser zersetzt.

CH₃, I, NH₂, I

4.6-Dijod-3-acetamino-toluol $C_9H_9ONI_2 = CH_3\cdot C_6H_2I_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dijod-3-amino-toluol und Acetanhydrid (WHEELER, *Am.* **44**, 132). Beim Erwärmen von 4-Jod-3-acetamino-toluol mit Jodmonochlorid in Eisessig (WH., *Am.* **44**, 140). Bei der Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung auf 3-Acetamino-4.6-bis-acetoxymercuri-toluol (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* **45**, 2818). — Nadeln. F: 213° (WH.), 214° (korr.) (SCHR., SCH.). Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser (WH.). — Ist sehr beständig gegen Permanganat (WH.).

5.6-Dijod-3-amino-toluol, 4.5-Dijod-3-methyl-anilin $C_7H_7NI_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 5.6-Dijod-3-nitro-toluol mit Ferrosulfat und verd. Ammoniak bei 60° (WHEELER, *Am.* **44**, 503). — Krystalle (aus Alkohol). F: 106°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Petroläther und Wasser. — Liefert mit 2 Mol Jod in Gegenwart von Wasser, Äther und Calciumcarbonat 4.5.6-Trijod-3-amino-toluol und 2.4.5.6-Tetrajod-3-amino-toluol.

5.6-Dijod-3-acetamino-toluol $C_9H_9ONI_2 = CH_3\cdot C_6H_2I_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 5.6-Dijod-3-amino-toluol mit Essigsäureanhydrid (WHEELER, *Am.* **44**, 504). — Krystalle (aus Alkohol). F: 208°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

2.4.6-Trijod-3-amino-toluol, 2.4.6-Trijod-3-methyl-anilin $C_7H_6NI_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von m-Toluidin oder 4.6-Dijod-3-amino-toluol mit Jod in Äther + Wasser in Gegenwart von Calciumcarbonat (WHEELER, *Am.* **44**, 129, 132). Beim Erwärmen von 2.6-Dijod-3-amino-toluol mit Jod in Äther (WH., *Am.* **44**, 135). — Bräunliche Nadeln (aus Alkohol). F: 135°. Schwer löslich in Alkohol.

2.4.6-Trijod-3-acetamino-toluol $C_9H_8ONI_3 = CH_3\cdot C_6HI_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6-Trijod-3-amino-toluol mit Acetylchlorid (WHEELER, *Am.* **44**, 133). — Nadeln (aus Alkohol). F: 265°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

2.5.6-Trijod-3-amino-toluol, 2.4.5-Trijod-3-methyl-anilin $C_7H_6NI_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2.5-Dijod-3-amino-toluol mit Jod in Gegenwart von Äther, Wasser und Calciumcarbonat (WHEELER, *Am.* **44**, 498). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120°.

4.5.6-Trijod-3-amino-toluol, 4.5.6-Trijod-3-methyl-anilin $C_7H_6NI_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 5.6-Dijod-3-amino-toluol mit 2 Mol Jod in Gegenwart von Äther, Wasser und Calciumcarbonat (WHEELER, *Am.* **44**, 504). — Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 122°. Schwer löslich in verd. Salzsäure.

4.5.6-Trijod-3-acetamino-toluol $C_9H_8ONI_3 = CH_3\cdot C_6HI_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4.5.6-Trijod-3-amino-toluol mit Acetylchlorid (WHEELER, *Am.* **44**, 505). — Nadeln. F: 265° (Zers.). Löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser.

2.4.5.6-Tetrajod-3-amino-toluol, 2.4.5.6-Tetrajod-3-methyl-anilin $C_7H_5NI_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2.5-Dijod-3-amino-toluol oder 5.6-Dijod-3-amino-toluol mit 2 Mol Jod in Gegenwart von Äther, Wasser und Calciumcarbonat (WHEELER, *Am.* **44**, 499, 505). — Nadeln (aus Eisessig). F: 205°. Schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in verd. Säuren.

6-Nitroso-3-dimethylamino-toluol, Nitroso-dimethyl-m-toluidin $C_9H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 876*). *B.* Beim Erwärmen von Dimethyl-m-toluidin mit Tetranitromethan in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (E. SCHMIDT, *B.* **52**, 410).

4-Nitro-3-amino-toluol, 6-Nitro-3-methyl-anilin $C_7H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 876)*. *B.* Entsteht aus 4-Nitro-3-äthoxy-toluol in besserer Ausbeute, wenn man 12 Stdn. mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak auf 200° erhitzt (GREEN, ROWE, *Soc.* **103**, 898). Man diazotiert 4-Nitro-2.5-diamino-toluol mit Methylnitrit in alkoh. Salzsäure oder besser mit Natriumnitrit in Eisessig-Chlorwasserstoff und kocht das entstandene 4-Nitro-3-amino-toluol-diazonium-chlorid-(6) (beständige orangegelbe Blättchen) mit absol. Alkohol (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 1399). — Gelbe Platten (aus verd. Alkohol). F: 109° (G., R.), 112° (M., M.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1300. — Liefert in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Natriumhypochlorit 5-Methyl-benzfuroxan (Syst. No. 4624) (G., R.).

4-Nitro-3-acetamino-toluol $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 877)*. *B.* Aus 4-Nitro-3-amino-toluol und Acetanhydrid oder besser Acetylchlorid in Eisessig (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 1400). — Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Petroläther). F: 88—89°. — Gibt beim Kochen mit Eisen und sehr verd. Essigsäure 4-Amino-3-acetamino-toluol.

4-Nitro-3-benzamino-toluol $C_{14}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-3-amino-toluol mit Benzoylchlorid und verd. Alkali (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 1403). — Gelbe Nadeln (aus Benzol) oder Prismen (aus Petroläther). F: ca. 83°. — Liefert bei der Reduktion mit Eisen und sehr verd. Essigsäure 4-Amino-3-benz-amino-toluol.

4-Nitro-3-benzolsulfamino-toluol $C_{13}H_{12}O_4N_2S = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt 4-Nitro-3-amino-toluol mit Benzolsulfochlorid in Toluol bei Gegenwart von Triäthylamin auf 130—140° (MORGAN, SCHARFF, *Soc.* **105**, 122). — Gelbe Prismen (aus Petroläther oder Benzol). F: 137—138°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Petroläther. — Gibt bei der Reduktion mit Eisen und verd. Essigsäure 4-Amino-3-benzolsulfamino-toluol.

6-Nitro-3-amino-toluol, 4-Nitro-3-methyl-anilin $C_7H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 877)*. *B.* Man nitriert Acet-m-toluidid in konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure (D: 1,52) bei —3° bis —5° und kocht das entstandene 6-Nitro-3-acetamino-toluol mit 50%iger Schwefelsäure (WIBAUT, *R.* **32**, 287). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135° (W.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1300.

6-Nitro-3-dimethylamino-toluol $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 877)*. *B.* Beim Erwärmen von 6-Nitro-3-amino-toluol mit Dimethylsulfat und Sodalösung auf dem Wasserbad (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **52**, 303). Beim Erhitzen von Trimethyl-[4-nitro-3-methyl-phenyl]-ammoniumjodid unter 11 mm Druck auf 210° oder beim Erhitzen des entsprechenden Nitrats über den Schmelzpunkt (V., S.). — Dunkelgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 84°.

Trimethyl-[4-nitro-3-methyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{16}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Nitrat entsteht durch zweimaliges Eindampfen oder durch Kochen von Trimethyl-m-tolyl-ammoniumnitrat mit Salpetersäure (D: 1,51) (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **52**, 302). Das Tribromid erhält man, wenn man 6-Nitro-3-amino-toluol auf dem Wasserbad mit Dimethylsulfat und Sodalösung erwärmt und die Mutterlauge des abgeschiedenen 6-Nitro-3-dimethylamino-toluols mit Bromwasserstoff und Brom behandelt (V., S., *B.* **52**, 304). — Tribromid. Schmilzt ungereinigt gegen 123°. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol. — Jodid $C_{10}H_{15}O_2N_2\cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 165° (Zers.). Gibt beim Erhitzen auf 210° unter 11 mm Druck 6-Nitro-3-dimethylamino-toluol. — $C_{10}H_{15}O_2N_2\cdot I+2I$. Violettbraune Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 143°. — Nitrat $C_{10}H_{15}O_2N_2\cdot NO_3$. Prismen (aus Alkohol). Beginnt bei ca. 165° sich zu zersetzen; F: ca. 195° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 6-Nitro-3-dimethylamino-toluol. — Pikrat $C_{10}H_{15}O_2N_2\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: ca. 205°. Schwer löslich in Wasser.

4-Nitro-3-methyl-anilinoessigsäure, N-[4-Nitro-3-methyl-phenyl]-glycin $C_9H_{10}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Erhitzen von 6-Nitro-3-amino-toluol mit Bromessigsäure bis auf 85° (POLLAK, *J. pr.* [2] **91**, 304). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 145°. Unlöslich in kaltem Wasser, Chloroform, Benzol und Petroläther, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol, Aceton und Nitrobenzol.

6-Chlor-4-nitro-3-amino-toluol, 4-Chlor-6-nitro-3-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Nitrieren von 6-Chlor-3-acetamino-toluol und nachfolgenden Verseifen (BASF, D.R.P. 226772; *C.* **1910 II**, 1259; *Frdl.* **10**, 931). — Gelbbraune Prismen. F: 158—159°. — Die diazotierte Verbindung liefert mit β-Naphthol einen in Wasser und Öl unlöslichen Farbstoff.



6-Brom-2-nitro-3-amino-toluol, 4-Brom-2-nitro-3-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel *(S. 878)*. *B.* Durch Verseifen der Acetylverbindung, die neben 6-Brom-4-nitro-3-acetamino-toluol beim Behandeln von 6-Brom-3-acetamino-toluol mit rauchender Salpetersäure in Eisessig bei 5° entsteht (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 513). — F: 102—103°.

CH_3; Br·; ·NO_2; ·NH_2

6-Brom-4-nitro-3-amino-toluol, 4-Brom-6-nitro-3-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel *(S. 878)*. *B.* Die Acetylverbindung entsteht als Hauptprodukt neben der Acetylverbindung des 6-Brom-2-nitro-3-amino-toluols beim Behandeln von 6-Brom-3-acetamino-toluol mit rauchender Salpetersäure in Eisessig bei 5°; man verseift die Acetylverbindung durch Erhitzen mit ca. 62%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 513). — Rötlichbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 179—181°. — Liefert beim Bromieren 2.6-Dibrom-4-nitro-3-amino-toluol (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 973; C., D.).

CH_3; Br·; ·NH_2; NO_2

6-Brom-4-nitro-3-acetamino-toluol $C_9H_9O_3N_2Br = CH_3\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Alkohol). F: 125—125,5° (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 513).

2.6-Dibrom-4-nitro-3-amino-toluol, 2.4-Dibrom-6-nitro-3-methyl-anilin $C_7H_6O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 878)*. *B.* Durch Bromieren von 6-Brom-4-nitro-3-amino-toluol in Eisessig (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 513). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 130—133°.

CH_3; Br·; ·Br; ·NH_2; NO_2

2.4-Dinitro-3-amino-toluol, 2.6-Dinitro-3-methyl-anilin $C_7H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 878)*. *B.* Beim Behandeln von 2.3.4-Trinitro-toluol mit konz. Ammoniak in Aceton-Lösung (GIUA, *R. A. L.* [5] **23** II, 489; *G.* **45** I, 351; vgl. WILL, *B.* **47**, 708) oder mit Schwefelammonium (W.). — F: 94° (W., *B.* **47**, 711), 93—94° (G.).

CH_3; ·NO_2; ·NH_2; NO_2

2.6-Dinitro-3-amino-toluol, 2.4-Dinitro-3-methyl-anilin $C_7H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 879)*. *B.* Beim Erhitzen von 3-Brom-2.6-dinitro-toluol mit alkoh. Ammoniak auf 145° (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **25** II, 344; *G.* **47** I, 233). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 133,8°. Löslich in 5 Tln. siedendem Alkohol.

CH_3; O_2N·; ·NO_2; ·NH_2

2.6-Dinitro-3-acetamino-toluol $C_9H_9O_5N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dinitro-3-amino-toluol mit Essigsäureanhydrid (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **25** II, 345; *G.* **47** I, 234). — Nadeln, Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 166°.

4.6-Dinitro-3-amino-toluol, 4.6-Dinitro-3-methyl-anilin $C_7H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 879)*. *B.* Beim Erhitzen von 5-Chlor-2.4-dinitro-toluol mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° (BORSCHE, FIEDLER, *B.* **46**, 2127). Beim Behandeln von 2.4.5-Trinitro-toluol mit konz. Ammoniak in Aceton (GIUA, *R. A. L.* [5] **23** II, 489; *G.* **45** I, 351) oder mit Schwefelammonium (WILL, *B.* **47**, 710). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 193° (B., F.; W.), 192—193° (G.). 100 cm^3 siedender Alkohol lösen 1,5 g (B., F.).

CH_3; O_2N·; ·NH_2; NO_2

4.6-Dinitro-3-anilino-toluol, 4.6-Dinitro-3-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 879)*. *B.* Beim Kochen von 5-Chlor-2.4-dinitro-toluol in alkoh. Lösung mit Anilin und Natriumacetat (BORSCHE, FIEDLER, *B.* **46**, 2128). — Orangefarbene Blättchen (aus Eisessig). F: 145°. — Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin auf 180—190° 4.6-Dinitro-3-anilino-stilben.

β-[4.6-Dinitro-3-methyl-anilino]-propionsäure $C_{10}H_{11}O_6N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.4.5-Trinitro-toluol und β-Amino-propionsäure in Alkohol (BARGER, TUTIN, *Biochem. J.* **12**, 405). — Gelbe Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 166°. Löslich in Äther.

2.4.6-Trinitro-3-amino-toluol, 2.4.6-Trinitro-3-methyl-anilin $C_7H_6O_6N_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 879)*. Gelbe prismatische Blättchen (aus Alkohol). F: 138° (GIUA, *G.* **49** II, 165).

CH_3; O_2N·; ·NO_2; ·NH_2; NO_2

3. ***4-Amino-1-methyl-benzol, 4-Amino-toluol, 4-Methyl-anilin, p-Toluidin*** $C_7H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ *(S. 880).*

B. Bei der Reduktion von p-Nitro-toluol mit Wasserstoff in Äther in Gegenwart von Platinschwarz (CUSMANO, *R. A. L.* [5] **26** II, 89) oder mit Natriumhypophosphit in Gegenwart von schwammigem Kupfer in wäßrig-alkoholischer Lösung (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] **7**, 955). In geringer Menge beim Leiten von p-Nitro-toluol über Bariumoxyd bei 270—280° (ZEREWITINOW, OSTROMYSSLENSKI, *B.* **44**, 2408). Aus 4-Amino-benzylcyanid bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (JOHNSON, GUEST, *Am.* **43**, 313). — Isolierung von p-Toluidin aus wäßr. Lösungen durch Extraktion mit p-Nitro-toluol: Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 282531; *C.* **1915** I, 585; *Frdl.* **12**, 116.

Physikalische Eigenschaften.

Krystallisation auf der Oberfläche von Lösungen: MARCELIN, *Ann. Physique* [9] **10**, 193. F: 43,4° (BRUNI, AMADORI, *G.* **40** II, 4), 43,5° (BASKOW, Ж. **45**, 1611; *C.* **1914** I, 134), 43,6° (BRIDGMAN, *Phys. Rev.* [2] **6** [1915], 19), 43,7° (TURNER, POLLARD, *Soc.* **105**, 1772). Schmelz- und Erstarrungspunkte unter Drucken bis 3000 kg/cm²: G. TAMMANN, Krystallisieren und Schmelzen [Leipzig 1903], S. 240; bis 8000 kg/cm²: BRI. Dichte von festem p-Toluidin zwischen 12° und 29°, von flüssigem p-Toluidin zwischen 30° und 51°: BLOCK, *Ph. Ch.* **78**, 410. D_4^t von flüssigem p-Toluidin zwischen 39,9° (0,9703) und 175° (0,8502): BRAMLEY, *Soc.* **109**, 26; D_4^{45}: 0,9663 (TU., P.); D_4^{55}: 0,9593 (THOLE, *Soc.* **103**, 320). Volumzunahme beim Schmelzen unter gewöhnlichem Druck (0,1413 cm³/g) und bei Drucken bis 8000 kg/cm²: BRI.; vgl. a. BL., *Ph. Ch.* **78**, 397. Fließdruck bei 15—20°: KURNAKOW, SHEMTSCHUSHNY, Ж. **45**, 1034; *C.* **1913** II, 1725. Viscosität zwischen 39,9° (0,02080) und 175° (0,00423 g/cmsec): BRA., *Soc.* **109**, 26; bei 50°: 0,0180 g/cmsec (THOLE, MUSSELL, DUNSTAN, *Soc.* **103**, 1118); bei 55°: 0,01557 g/cmsec (THOLE, *Soc.* **103**, 320); bei 130°: 0,00522 g/cmsec (MU., TH., DU., *Soc.* **101**, 1012). Oberflächenspannung bei 50—60°: MORGAN, STONE, *Am. Soc.* **35**, 1517. Kryoskopische Konstante: 5,37 (für 1 kg Lösungsmittel) (TU., PO., *Soc.* **105**, 1773). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: PURVIS, *Soc.* **97**, 645. Fluorescenzspektrum von p-Toluidin in Alkohol und alkoh. Salzsäure: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 51. Dielektr.-Konst. bei 44°: 5,4 (CAUWOOD, TU., *Soc.* **107**, 281). Spezifischer Widerstand bei 100°: $1,6 \cdot 10^7$ Ω/cm (BASKOW, Ж. **45**, 1620; *C.* **1914** I, 135).

1 l Wasser löst bei 23,7° 7,13 g p-Toluidin (SCHRYVER, *Pr. Roy. Soc.* [B] **83**, 123; *C.* **1911** I, 1298). Löslichkeit in Salzlösungen: SCH. 100 g Pyridin lösen bei 20—25° ca. 130 g, 100 g 50%iges wäßr. Pyridin ca. 100 g p-Toluidin (DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1402). — Kryoskopisches Verhalten in Nitrobenzol: BÖESEKEN, VAN DER EERDEN, *R.* **33**, 314. Thermische Analyse der Systeme mit 1.2-Dinitro-benzol (Eutektikum bei 31,5° und 74 Gew.-% p-Toluidin): KREMANN, PETRITSCHEK, *M.* **38**, 391; mit 1.3-Dinitro-benzol (Eutektikum bei 16,0° und 51,5 Gew.-% p-Toluidin): KR., PE.; mit 1.4-Dinitro-benzol (Eutektikum bei 36,5° und 84 Gew.-% p-Toluidin): KR., PE.; mit 2.4-Dinitro-toluol (Eutektikum bei 18° und 49 Gew.-% p-Toluidin): KR., PE.; mit Naphthalin: OLIVARI, *C.* **1913** I, 2001; mit Trimethylcarbinol (Eutektikum bei 5,1° und 30,5 Gew.-% p-Toluidin): KR., WLK, *M.* **40**, 211, 225. Thermische Analyse der binären Systeme mit m-Nitro-phenol, β-Naphthol und Pyrogallol s. bei den Additionsverbindungen (S. 412). Thermische Analyse des Systems mit p-Nitro-phenol (Bildung zweier instabiler Additionsverbindungen): KR., PE., *M.* **38**, 391; mit Triphenylcarbinol (Eutektikum bei 36,2° und 72 Gew.-% p-Toluidin): KR., W., *M.* **40**, 243, 254; mit Benzophenon (Eutektikum bei 6° und 36 Gew.-% p-Toluidin): KR., SCHADINGER, *M.* **39**, 834; mit Benzoesäure (Eutektikum bei 29° und 70 Mol-% p-Toluidin; Umwandlungspunkt bei 52,5°): BASKOW, Ж. **45**, 1611; *C.* **1914** I, 134. Verbindung mit Benzoesäure s. S. 412. Dichte und Viscosität einer Lösung in Amylacetat bei 25°: THOLE, *Soc.* **103**, 320; von Gemischen mit Phenol: BRAMLEY, *Soc.* **109**, 26; mit Phenol und 2-Nitrophenol: TH., MUSSELL, DUNSTAN, *Soc.* **103**, 1116. Capillarer Aufstieg wäßr. p-Toluidinlösungen in Filtrierpapier: SKRAUP, PHILIPPI, *M.* **32**, 367. Einfluß von p-Toluidin auf das Drehungsvermögen von d-Camphersäure: MINGUIN, *A. ch.* [8] **25**, 157. Elektrisches Leitvermögen der Gemische mit Benzoesäure bei 50—125°: BA., Ж. **45**, 1621; *C.* **1914** I, 135; mit Diphenylamin bei 100°: BA., Ж. **50**, 598; *C.* **1923** III, 1025. Elektrische Doppelbrechung von Lösungen in Benzol: LIPPMANN, *Z. El. Ch.* **17**, 15. Zerstäubungselektrizität von p-Toluidin enthaltenden Gemischen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] **51**, 540. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,48 \times 10^{-9}$ (bestimmt durch den aus der Verteilung zwischen Wasser und Benzol ermittelten Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids) (FLÜRSCHEIM, *Soc.* **97**, 96). — Einfluß auf die Geschwindigkeit der Zersetzung von Diazoessigsäureäthylester in Alkohol bei Gegenwart von Pikrinsäure: SNETHLAGE, *Ph. Ch.* **85**, 214.

Chemisches Verhalten.

Beim Leiten von p-Toluidin-Dampf über eine rotglühende Platinspirale bildet sich 4.4'-Diamino-dibenzyl (MEYER, HOFMANN, *M.* **38**, 347). p-Toluidin gibt bei der Oxydation mit Peressigsäure in wäßr. Lösung 4-Nitroso-toluol und p-Azoxytoluol (D'ANS, KNEIP, *B.*

48, 1145). Bei der Reduktion mit Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von kolloidalem Platin und Salzsäure bei ca. 25° erhält man 4-Methyl-cyclohexylamin (SKITA, BERENDT, *B.* 52, 1520, 1528). Bei derselben Temperatur und bei Abwesenheit von Salzsäure entstehen 4-Methyl-cyclohexylamin und Bis-[4-methyl-cyclohexyl]-amin; hydriert man bei 52°, so erhält man hauptsächlich Bis-[4-methyl-cyclohexyl]-amin (SK., BE.). Beim Erwärmen mit Jod und Natriumpersulfat in konz. Salzsäure auf dem Wasserbad entsteht 3-Jod-4-amino-toluol (ELBS, VOLK, *J. pr.* [2] 99, 270). p-Toluidin lagert bei —75° 2 Mol Chlorwasserstoff an (v. KORCZYŃSKI, *B.* 43, 1823). Geschwindigkeit der Diazotierung mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung: TASSILLY, *C. r.* 158, 336, 490; *Bl.* [4] 27, 23. Wärmetönung bei der Diazotierung von p-Toluidin in salzsaurer Lösung: SWIETOSLAWSKI, Ж. 43, 1076; *B.* 44, 2437. Einw. von Königswasser: DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* 38, 1818. p-Toluidin-hydrochlorid liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid in Gegenwart von etwas Xylol zuerst auf 100°, dann auf 180° und 230° die Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{<}{\overset{POCl}{\underset{PO(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)}{}}}{>}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (S. 435) (MICHAELIS, *A.* 407, 314).

Beim Erhitzen von 10 Tln. Dipenten mit 10 Tln. p-Toluidin und 1 Tl. p-Toluidinhydrochlorid auf 220° entsteht ein Produkt vom Kp_5: 168—172° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 290938; *C.* 1916 I, 776; *Frdl.* 12, 558). p-Toluidin liefert beim Erhitzen mit Azidobenzol auf 150° eine Verbindung $C_{13}H_{14}N_2$ (S. 412) (WOLFF, *A.* 394, 67). Gibt bei 1-stündigem Erhitzen mit 3-Jod-toluol und Natronkalk auf 335—370° in einem Eisenrohr 3.4'-Dimethyl-diphenylamin; bei 15-stündigem Erhitzen auf 320—330° erhält man 3.3'.4''-Trimethyl-triphenylamin (SCHOLL, SEER, *B.* 44, 1247). Beim Überleiten von p-Toluidin mit der doppelten Gewichtsmenge Methanol über Aluminiumoxyd bei 350—380° entstehen Methyl-p-toluidin und Dimethyl-p-toluidin (MAILHE, DE GODON, *C. r.* 166, 566). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von p-Toluidin und Alkohol in Gegenwart von Zinkchlorid auf ca. 280° unter 30—40 Atm. Druck bildet sich 4-Methyl-2-äthyl-anilin (WILLGERODT, BRANDT, *J. pr.* [2] 69, 433). Liefert mit Glycerin und H_2SnCl_6 in konz. Schwefelsäure, zuletzt bei 120°, 6-Methyl-chinolin (DRUCE, *Chem. N.* 119, 271). Beim Erhitzen mit 2.4-Dioxy-4'-methoxy-benzhydrol auf 160° erhält man 6-Oxy-2-methyl-9-[4-methoxy-phenyl]-acridan (Syst. No. 3143) (POPE, HOWARD, *Soc.* 97, 975). Bei kurzer Einw. von 1 Mol Acetaldehyd bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Salzsäure erhält man α.γ-Di-p-toluidino-α-butylen (S. 432) (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* 101, 1383); mit überschüssigem Acetaldehyd nach längerem Aufbewahren entstehen 2 stereoisomere 4-Oxy-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoline (Syst. No. 3112) (JONES, WHITE, *Soc.* 97, 643; vgl. E., G., J., *Soc.* 101, 1376). p-Toluidin liefert mit 2 Mol p-Chinon in verd. Essigsäure 2-p-Toluidino-benzochinon-(1.4) (Syst. No. 1874), daneben entstehen geringe Mengen einer Verbindung $C_{25}H_{21}O_6N$ (s. S. 412) und eine Verbindung vom Schmelzpunkt ca. 185°; in wäßriger oder ätherisch-alkoholischer Lösung erhält man fast ausschließlich 2.5-Di-p-toluidino-benzochinon-(1.4) (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* 416, 124, 127; vgl. a. HELLER, *A.* 418, 263). Gleichgewicht der Reaktion $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + HCO_2H \rightleftharpoons CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHO + H_2O$ in wäßr. Pyridin bei 100°: DAVIS, *Ph. Ch.* 78, 362; D., RIXON, *Soc.* 107, 733. Die Reaktion mit Phthalylchlorid verläuft analog wie mit o-Toluidin (S. 374) (KUHARA, KOMATSU, *C.* 1911 I, 1509). Geschwindigkeit der Bildung von Milchsäure-p-toluidid aus Milchsäure und p-Toluidin in Gegenwart von Wasser bei 100°: ELBS, *J. pr.* [2] 83, 4. Kondensiert sich mit Mesoxalsäureäthylester in Äther bei —13° (CURTISS, HILL, LEWIS, *Am. Soc.* 33, 401) oder in kalter Essigsäure (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 19) zu p-Toluidino-tartronsäurediäthylester, in siedendem Eisessig zu 5-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3371) (GUYOT, MARTINET, *C. r.* 156, 1627; M., *A. ch.* [9] 11, 29). Einw. von Benzolsulfochlorid auf p-Toluidin in absol. Äther: SCHWARTZ, DEHN, *Am. Soc.* 39, 2449. — Verwendung von p-Toluidin zur Darstellung von Farbstoffen: *Schultz, Tab.* 7. Aufl. Bd. II, S. 388; vgl. a. AGFA, D. R. P. 293557; *C.* 1916 II, 441; *Frdl.* 13, 571; BAYER & Co., D. R. P. 302792; *C.* 1918 I, 399; *Frdl.* 13, 567. — Baktericide Wirkung: COOPER, *Biochem. J.* 7, 194.

Salze und additionelle Verbindungen des p-Toluidins.

Verbindungen mit anorganischen Säuren, N-Metallderivate und Verbindungen mit Metallsalzen und komplexen Säuren.

$C_7H_9N + HCl$. Hydrolyse: FLÜRSCHEIM, *Soc.* 97, 96. — $C_7H_9N + HClO_3$. *B.* Durch Zusatz von wäßr. Chlorsäure-Lösung zu überschüssigem p-Toluidin in Äther (DATTA, CHOUDHURY, *Am. Soc.* 38, 1081). Krystalle (aus Alkohol). Explodiert beim Erhitzen auf 125°; zersetzt sich beim Liegen an der Luft. — $C_7H_9N + HClO_4$ (DATTA, CHATTERJEE, *Soc.* 115, 1008). — Verbindung von p-Toluidinmalonat mit Kupfermalonat $2C_7H_9N + C_3H_4O_4 + CuC_3H_2O_4 + H_2O$. Dunkelblau (GRÜNWALD, *J. pr.* [2] 88, 176). — $C_7H_9N + HBr + AuBr_3$. Tiefschwarze Prismen. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* 85, 385). — Calcium-di-p-toluidid, Calcium-p-toluidid $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2Ca$. *B.* Beim Kochen von p-Toluidin und $^1/_2$ Mol Calciumhydrid unter Luftabschluß

(EBLER, D. R. P. 283597; *C.* 1915 I, 1102; *Frdl.* 12, 122). Spröde Masse. — Verbindung mit Zinkchlorid. F: 250° (MOTYLEWSKI, *Anz. Krakau. Akad.* 1916 [2 A], 169). — $2C_7H_9N + ZnBr_2$. F: 229,5—230,5° (M.). — $2C_7H_9N + ZnI_2$. F: 222,5—223,5° (M.). — Verbindung aus o- und p-Toluidin und Zinkchlorid $2C_7H_9N + ZnCl_2$. F: 242° (MOTYLEWSKI, *Anz. Krakau. Akad.* 1916 [2 A], 169). — Verbindung aus o- und p-Toluidin und Zinkbromid $2C_7H_9N + ZnBr_2$. F: 219—220° (M.). — Verbindung aus o- und p-Toluidin und Zinkjodid $2C_7H_9N + ZnI_2$. F: 217—218° (M.). — $2C_7H_9N + Hg(NO_3)_2 + H_2O$. Gelbliche Krystalle (RÂY, RAKSHIT, DATTA, *Soc.* 101, 619). — $2C_7H_9N + 2HCl + SnCl_2$. Fast farblose Krystalle. F: 239° (DRUCE, *Chem. N.* 118, 89). Wird durch heißes Wasser hydrolysiert. — $2C_7H_9N + 2HCl + SnCl_4 + H_2O$. Fast farblose Krystalle. F: 297—298° (Zers.) (D., *Chem. N.* 118, 89). Leicht löslich in Wasser. — $C_7H_9N + SbCl_3$. Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 120° (MAY, *Soc.* 99, 1385). — $2C_7H_9N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe Krystalle (GUTBIER, FLURY, *J. pr.* [2] 86, 157). Wird an der Luft grünlich gelb. — $2C_7H_9N + 2HBr + TeBr_4$. Luftbeständig (GU., FL., *J. pr.* [2] 86, 163). — $3C_7H_9N + 3HCl + FeCl_3$. Rote Platten oder Prismen (MCKENZIE, *Am.* 50, 327). — Verbindung von p-Toluidinmalonat mit Nickelmalonat $2C_7H_9N + C_3H_4O_4 + NiC_3H_2O_4 + ca. 2H_2O$. Grüne Blättchen (GRÜNWALD, *J. pr.* [2] 88, 178). Sehr wenig löslich in Wasser. — $2C_7H_9N + 2HCl + OsCl_4$. Gelblichrote rhombische Blättchen (GU., *B.* 44, 310). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Alkohol. Schwer löslich in verd. Salzsäure. — $2C_7H_9N + 2HBr + OsBr_4$. Schwarze Nadeln (GU., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* 89, 327). — $2C_7H_9N + 2HBr + PtBr_4$. Gelbrote Krystalle. F: 268—269° (unkorr.) (GU., *B.* 43, 3231).

Salze und additionelle Verbindungen aus p-Toluidin und organischen Stoffen, die an früheren Stellen dieses Handbuches abgehandelt sind.

Über die Anordnung der nachfolgenden Verbindungen vgl. bei Anilin, S. 143.

Salz des Phenols, p-Toluidin-phenolat $C_7H_9N + C_6H_6O$. Fließdruck bei 15—20°: KURNAKOW, SHEMTSCHUSHNY, Ж. 45, 1034; *C.* 1913 II, 1725. — Salz des 3-Nitro-phenols $C_7H_9N + C_6H_5O_3N$. F: 36,5° (KREMANN, PETRITSCHEK, *M.* 38, 387, 396). Bildet Eutektika mit 3-Nitro-phenol bei 35° und 36 Gew.-% p-Toluidin, mit p-Toluidin bei 23° und 65 Gew.-% p-Toluidin. — Pikrat $C_7H_9N + C_6H_3O_7N_3$. F: 180—181° (Zers.) (STRAUS, ACKERMANN, *B.* 43, 604 Anm. 1). — Salz des 6-Chlor-2.4-dinitro-3-oxy-toluols. Orangegelbe Nadeln. F: 145° (v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] 91, 414). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Salz des β-Naphthols $C_7H_9N + C_{10}H_8O$. F: 81,5° (KR., STROHSCHNEIDER, *M.* 39, 514, 540). Bildet Eutektika mit β-Naphthol bei 80° und ca. 30 Gew.-% p-Toluidin und mit p-Toluidin bei 38,2° und 89 Gew.-% p-Toluidin. — Salz des Pyrogallols $2C_7H_9N + C_6H_6O_3$. F: 57° (KR., ZECHNER, *M.* 39, 780, 793). Bildet Eutektika mit Pyrogallol bei 53,8° und 54 Gew.-% p-Toluidin, mit p-Toluidin bei 36° und 86 Gew.-% p-Toluidin. — Verbindung mit 3.3.5-Tribrom-cyclopentantrion-(1.2.4) (Xanthogallolsäure) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 468) $C_7H_9N + C_5HO_3Br_3$. F: 93—95° (MOORE, THOMAS, *Am. Soc.* 39, 1002). Zersetzt sich langsam beim Aufbewahren. Beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure entsteht Xanthogallolsäure-p-tolylimid (S. 418). — Salz der Benzoesäure. F: 52,5° (BASKOW, Ж. 45, 1611; *C.* 1914 I, 134). Thermische Analyse des Systems mit p-Toluidin und Benzoesäure s. S. 410. — Verbindungen des Malonats mit Kupfermalonat und Nickelmalonat s. S. 411 u. o. — Salz der Fumarsäure $C_7H_9N + C_4H_4O_4$. Prismen. Zersetzt sich bei 175° (GRÜNWALD, *J. pr.* [2] 88, 172). — Salz der d-Camphersäure. Über das Drehungsvermögen vgl. MINGUIN, *A. ch.* [8] 25, 157. — p-Toluidinsalicylat. Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol und verd. Alkohol: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* 22, 14. — Salz der Äpfelsäure $C_7H_9N + C_4H_6O_5$. Nadeln. Zersetzt sich bei 153° (GRÜNWALD, *J. pr.* [2] 88, 171). — Salze der d-Weinsäure. $2C_7H_9N + C_4H_6O_6$. $[\alpha]_D^{15}$: +15,85° (in Wasser; c = 3,6) (CASALE, *R. A. L.* [5] 26 I, 436; *G.* 47 I, 194). Drehungsvermögen in 50%igem Alkohol: MINGUIN, WOHLGEMUTH, *C. r.* 147, 980; M., *A. ch.* [8] 25, 148. — $C_7H_9N + C_4H_6O_6$. F: 184° (MINGUIN, *A. ch.* [8] 25, 151). $[\alpha]_D^{15}$: +16,6° (in Wasser; c = 2,6) (CASALE, *R. A. L.* [5] 26 I, 436; *G.* 47 I, 194). Drehungsvermögen in 50%igem Alkohol: M., W.; M.

Umwandlungsprodukte des p-Toluidins, deren Konstitution ungewiß ist.

Verbindung $C_{13}H_{14}N_2$ („Methyldibenzamil"). *B.* Aus gleichen Teilen Azidobenzol und p-Toluidin bei 150° (WOLFF, *A.* 394, 68). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 116°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Leicht löslich in Säuren. — Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge: W.

Verbindung $C_{25}H_{21}O_6N$. Zur Konstitution vgl. H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* 416, 128. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von überschüssigem p-Chinon auf p-Toluidin in verd. Essigsäure (S., S., *A.* 416, 127). — Dunkelbraunes, krystallinisches Pulver (aus Benzol). F: 150—152°. Unlöslich in Ligroin, löslich in Alkohol.

Funktionelle Derivate des p-Toluidins.

Kupplungsprodukte aus p-Toluidin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-Verbindungen.

Methyl-p-toluidin $C_8H_{11}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 902)*. *B.* Das Hydrojodid bildet sich beim Erhitzen von Önanthyliden-p-toluidin oder Benzal-p-toluidin mit Methyljodid auf 100° unter Ausschluß von Luft und Wasser und Zersetzen der entstandenen Additionsprodukte durch siedendes Wasser bezw. siedenden Alkohol (DECKER, BECKER, *A.* **395**, 371). Neben Dimethyl-p-toluidin beim Leiten eines dampfförmigen Gemisches von p-Toluidin mit der doppelten Gewichtsmenge Methanol über Aluminiumoxyd bei 350—380° (MAILHE, DE GODON, *C. r.* **166**, 566). — Kp_{761}: 209—211° (korr.) (D., B.). D_4^{55}: 0,9348 (THOLE, *Soc.* **103**, 320). Viscosität bei 55°: 0,01220 g/cmsec (TH.). — Behandelt man Methyl-p-toluidin mit rauchender Salpetersäure (D: 1,50) in Eisessig anfangs bei Zimmertemperatur, dann bei 100°, so erhält man 3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-toluol und 3-Nitro-4-methylamino-toluol; erfolgt die Nitrierung bei 10° und mit einer geringeren Menge Salpetersäure, so entsteht nur 3-Nitro-4-methylamino-toluol (MORGAN, JOBLING, BARNETT, *Soc.* **101**, 1212). Methyl-p-toluidin gibt beim Erhitzen mit Methylmagnesiumjodid in Gegenwart von Dimethyl-p-toluidin auf 260° unter Einleiten von Kohlendioxyd 6-Methylamino-3-methyl-benzoesäure (HOUBEN, FREUND, *B.* **46**, 3839). — Hydrochlorid. Hygroskopische Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 115—117° (DECKER, BECKER, *A.* **395**, 371). — Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Hydrojodid. Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 134—137° (D., B.). — Pikrat $C_8H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 130—132° (Zers.) (D., B.).

Dimethyl-p-toluidin $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 902)*. *B.* Neben Monomethyl-p-toluidin beim Leiten eines dampfförmigen Gemisches von p-Toluidin mit der doppelten Gewichtsmenge Methanol über Aluminiumoxyd bei 350—380° (MAILHE, DE GODON, *C. r.* **166**, 566). — Kp: 211—211,5° (v. BRAUN, AUST, *B.* **47**, 262). $D_4^{20,6}$: 0,9379 (v. BR., AUST); $D_{15}^{20,5}$: 0,9372 (DOBROSSERDOW, Ж. **43**, 125; *C.* **1911** I, 955); D_4^{55}: 0,9116 (THOLE, *Soc.* **103**, 320). Viscosität bei 55°: 0,00864 g/cmsec (TH.). n_D^{20}: 1,5366 (v. BR., AUST). Absorptionsspektrum in Alkohol: LEY, *C.* **1919** I, 947. Fluorescenzspektrum in Alkohol und alkoh. Salzsäure: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 52. Dielektr.-Konst. bei 19,5°: 3,95 (λ = 60 cm) (Do.). — Bei der Einw. von konz. Salpetersäure (D: 1,48) entsteht neben 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-toluol wenig 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-benzoesäure (Syst. No. 1905) (REVERDIN, *J. pr.* [2] **83**, 168; *Bl.* [4] **9**, 47). Beim Kochen mit Schwefel entstehen p-Toluidin, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, wenig 6-Methyl-benzthiazol (Syst. No. 4195) und die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4402) (RASSOW, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 226). Geschwindigkeit der Reaktion mit Allylbromid: THOMAS, *Soc.* **103**, 598. Gibt mit überschüssiger Formaldehyd-lösung und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 6-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2980; CASSELLA & Co., D. R. P. 268486; *C.* **1914** I, 204; *Frdl.* **11**, 195); daneben entsteht bei länger andauernder Einw. 6-Dimethyl-amino-3-methyl-benzoesäure (v. B., K.).

[Formel: $CH_3 \cdot C_6H_3$ mit Ring —N—CH_2 / —S—CH—S]

$C_9H_{13}N + HBr + AuBr_3$. Rote, mikroskopische Nadeln (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 386). — $2C_9H_{13}N + 2HCl + TeCl_4$. Grünlichgelbe rhombische Krystalle (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 177). — $2C_9H_{13}N + 2HBr + TeBr_4$. Orangerote Nadeln und hellgranatrote rhombische Prismen (G., FL., *Z. anorg. Ch.* **86**, 189). — $2C_9H_{13}N + 2HBr + OsBr_4$. Schwarze Krystalle (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 328). — $2C_9H_{13}N + 2HBr + PtBr_4$. Rote Täfelchen (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 420).

Verbindung mit 1.3-Dinitro-benzol $C_9H_{13}N + C_6H_4O_4N_2$. Fast schwarze Krystalle. F: 43° (VAN ROMBURGH, *C.* **1911** II, 444).

Trimethyl-p-tolyl-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ *(S. 903)*. Das Jodid liefert beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung Dimethyl-p-toluidin (VORLÄNDER, SPRECKELS, *B.* **52**, 310). Durch Abdampfen des Nitrats mit Salpetersäure (D: 1,51) erhält man Trimethyl-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-ammoniumnitrat (V., SIEBERT, *B.* **52**, 305). — $C_{10}H_{16}N \cdot Br + 2Br$. Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 113—115° (V., SIE., *B.* **52**, 304). — $C_{10}H_{16}N \cdot ClO_4$. F: 192° (DATTA, CHATTERJEE, *Soc.* **115**, 1009). — $C_{10}H_{16}N \cdot NO_3$. Hygroskopische Blättchen (aus absol. Alkohol + Äther). F: ca. 125° (V., SIE., *B.* **52**, 304). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_{16}N \cdot I + CuI$. Braungelbes Pulver (DATTA, SEN, *Am. Soc.* **39**, 757). — $C_{10}H_{16}N \cdot I + CuI_2$. Ziegelrot (D., GHOSH, *Am. Soc.* **36**, 1020). — $C_{10}H_{16}N \cdot I + 2AgI$ (D., G., *Am. Soc.* **36**, 1021). — $2C_{10}H_{16}N \cdot I + CdI_2$ (D., *Am. Soc.* **35**, 950). — $2C_{10}H_{16}N \cdot I + HgI$. Grauer Niederschlag (D., S., *Am. Soc.* **39**, 759). — $2C_{10}H_{16}N \cdot I + HgI_2$. Gelbliche Krystallmasse (D., *Am. Soc.* **35**, 954). — $C_{10}H_{16}N \cdot I + HgI_2$. Schwach gelbes Krystallpulver (D., *Am. Soc.* **35**, 954). — $3C_{10}H_{16}N \cdot I + 2PbI_2$. Gelbe Masse, die bei Zimmertemperatur an der Luft braun, beim Erhitzen langsam schwarz

wird (D., S., *Am. Soc.* **39**, 753). — $C_{10}H_{16}N\cdot I + BiI_3$. Roter Niederschlag, der allmählich braun wird (D., S., *Am. Soc.* **39**, 755). — Pikrat $C_{10}H_{16}N\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 195—197° (V., SIE., *B.* **52**, 305).

Äthyl-p-toluidin $C_9H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_2H_5$ *(S. 904)*. Zur Trennung von p-Toluidin erhitzt man mit Oxalsäurediäthylester, wobei sich N.N'-Di-p-tolyl-oxamid abscheidet und Äthyl-p-toluidin unangegriffen bleibt (THOMAS, *Soc.* **111**, 570). — D_4^{19}: 0,942 (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1012); D_4^{55}: 0,9148 (THOLE, *Soc.* **103**, 320). Viscosität bei 55°: 0,01211 g/cmsec (TH.). — Bei Einw. von Licht und Luft bildet sich p-Azotoluol (WITT, UERMÉNYI, *B.* **46**, 300).

Diäthyl-p-toluidin $C_{11}H_{17}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 904)*. Bei der Einw. von konz. Salpetersäure (D: 1,48) entsteht 3.5-Dinitro-4-äthylnitramino-toluol (VAN ROMBURGH, *R.* **3**, 409; GATTERMANN, *B.* **18**, 1486) neben wenig 3.5-Dinitro-4-äthylnitramino-benzoesäure (REVERDIN, *J. pr.* [2] **83**, 168; *Bl.* [4] **9**, 47). Reaktion mit Acetylchlorid in Äther: DEHN, *Am. Soc.* **34**, 1408.

Butyl-p-toluidin $C_{11}H_{17}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch längeres Kochen von 1 Mol p-Toluidin mit 2,5 Mol Butylchlorid in Gegenwart von Jod, neben Dibutyl-p-toluidin; Reinigung über das Nitrosamin (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **113**, 977). — Öl. Kp_{766}: 264° bis 265°. Mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Butyl-p-toluidin liefert bei der Nitrierung mit der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,42) in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure bei ca. —5° bis +10° 2-Nitro-4-butylamino-toluol; bei der Einw. von mehr als 1 Mol Salpetersäure bildet sich eine geringe Menge einer in Nadeln krystallisierenden Verbindung vom Schmelzpunkt 122—125°; erfolgt die Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessiglösung, so erhält man je nach den Reaktionsbedingungen 3.5-Dinitro-4-butylamino-toluol oder 3.5-Dinitro-4-butylnitrosamino-toluol (R., H., *Soc.* **113**, 988). — $C_{11}H_{17}N + HCl$. Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 150—151°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in kaltem Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther (R., H., *Soc.* **113**, 978). — Saures Oxalat $C_{11}H_{17}N + C_2H_2O_4$. Tafeln (aus Alkohol). F: 185° (R., H., *Soc.* **113**, 979).

Dibutyl-p-toluidin $C_{15}H_{25}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. im voranstehenden Artikel. — Öl. Kp_{764}: 282—284° (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **113**, 980). Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Färbt sich im Licht und an der Luft rot. Liefert bei der Nitrierung mit der berechneten Menge Salpetersäure in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure 2-Nitro-4-dibutylamino-toluol; nitriert man mit rauchender Salpetersäure in Eisessig unter Kühlung, so erhält man 3.5-Dinitro-4-butylnitrosamino-toluol (R., H., *Soc.* **113**, 994). — Ferrocyanid $C_{15}H_{25}N + H_4Fe(CN)_6$. Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther (R., H., *Soc.* **113**, 981). — Pikrat $C_{15}H_{25}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbliche Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 109—110°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther (R., H., *Soc.* **113**, 981).

Bornyl-p-toluidin $C_{17}H_{25}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Durch Kochen von Bornylchlorid mit wasserfreiem p-Toluidin (ULLMANN, SCHMID, *B.* **43**, 3207). — Nadeln. F: 33°. Kp_3: 162°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — $C_{17}H_{25}N + HCl$. Krystallpulver. F: 214° (Zers.).

[2.4 - Dinitro - phenyl] - p - toluidin, 2'.4' - Dinitro - 4 - methyl - diphenylamin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$ *(S. 906)*. F: 131° (HANTZSCH, *B.* **43**, 1675). Absorptionsspektrum in Alkohol: H.

Pikryl - p - toluidin, 2'.4'.6' - Trinitro - 4 - methyl - diphenylamin $C_{13}H_{10}O_6N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$ *(S. 906)*. Die orangegelbe Form erhält man beim Umkrystallisieren beider Formen aus Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Aceton. Die rote Form erhält man aus Pyridin. Durch Äther, Methanol und Essigester wird sie zum Teil in die orangegelbe Form verwandelt. Eisessig-Lösungen beider Formen liefern beim Fällen mit wenig Wasser die rote Form, mit viel Wasser die orangegelbe Form. Aus Acetonitril-Lösungen scheiden sich rote und orangegelbe Krystalle gesondert ab. Beide Formen sind beständig und schmelzen bei 164° zu einem Gemisch der beiden Formen (HANTZSCH, *B.* **43**, 1679). Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Natriumäthylat-Lösung: H., LISTER, *B.* **43**, 1687.

Methyl-pikryl-p-toluidin $C_{14}H_{12}O_6N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Dunkelrote Prismen. F: 144—145° (HANTZSCH, *B.* **43**, 1680). — Absorptionsspektrum in Alkohol: H.

Äthyl - pikryl - p - toluidin $C_{15}H_{14}O_6N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Kupferrote Blättchen. F: 132° (HANTZSCH, *B.* **43**, 1680).

m.p-Ditolylamin, 3.4'-Dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von p-Toluidin mit 3-Jod-toluol und Natronkalk in einem Eisenrohr auf 335—340° und 1-stdg. Erhitzen auf 370° (SCHOLL, SEER, *B.* **44**, 1247). — Siedet

oberhalb 300°. — $C_{14}H_{15}N + HCl$. Krystalle. F: 202—203°. Unlöslich in Äther und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton.

m.m.p-Tritolylamin, 3.3'.4''-Trimethyl-triphenylamin $C_{21}H_{21}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 15-stdg. Erhitzen von p-Toluidin mit 3-Jod-toluol und Natronkalk auf 320—330° (SCHOLL, SEER, *B.* 44, 1248). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89—90°. Sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Die hellgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird bei 60° blau, bei 150° olivgrün. Die Lösung in Eisessig wird durch konz. Salpetersäure hellgrün, beim Erwärmen erst gelb, dann rot.

Di-p-tolylamin, 4.4'-Dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 907)*. *B.* Beim Kochen von N-Phenyl-N'.N'-di-p-tolyl-hydrazin mit Xylol (WIELAND, REVERDY, *B.* 48, 1114). — Beim Behandeln mit Natriumdichromat in konz. Essigsäure und Ansäuern mit 30%iger Salzsäure erhält man die Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_3 < \frac{N(C_6H_4 \cdot CH_3)(Cl)}{N(C_6H_4 \cdot CH_3)(Cl)} > C_6H_3 \cdot CH_3 + CH_3 \cdot C_6H_3 < \frac{N(C_6H_4 \cdot CH_3)}{N(C_6H_4 \cdot CH_3)} > C_6H_3 \cdot CH_3 + 2HCl$ (s. bei 2.6-Dimethyl-phenazin; Syst. No. 3487) (KEHRMANN, MICEWICZ, *B.* 45, 2646; vgl. a. WIELAND, *B.* 46, 3299). Beim Erhitzen mit Arsentrichlorid auf 180—190° bildet sich die Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_3 < \frac{As(Cl)}{NH} > C_6H_3 \cdot CH_3$ (Syst. No. 4720) (BAYER & Co., D.R.P. 281049; *C.* 1915 I, 72; *Frdl.* 12, 843). Gibt mit Triphenylchlormethan in siedendem Benzol 4-[Di-p-tolyl-amino]-triphenylmethan (WIELAND, DOLGOW, ALBERT, *B.* 52, 897).

Di-p-tolylamin-natrium $C_{14}H_{14}NNa = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2NNa$. *B.* Durch Schütteln von Tetra-p-tolyl-hydrazin mit Natriumpulver in Äther in einer Stickstoff-Atmosphäre (SCHLENK, MARCUS, *B.* 47, 1674). Gelbliches krystallinisches Pulver. Sehr wenig löslich in Äther, Benzol und Ligroin. Wird an der Luft grün und verkohlt unter Verbreitung von Isonitrilgeruch. Bei der Einw. von Kohlendioxyd in äther. Lösung erhält man das Natriumsalz der Di-p-tolyl-carbamidsäure. — Di-p-tolylamin-tetramethyl-ammonium $C_{18}H_{26}N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot N(CH_3)_4$. *B.* Durch Schütteln von Di-p-tolylamin-kalium mit Tetramethylammoniumchlorid in Äther in einer Stickstoff-Atmosphäre (SCHLENK, HOLTZ, *B.* 50, 277). Grünlichgelbe Blätter (aus Pyridin). Unlöslich in Äther, löslich in Pyridin. Die Lösung in Pyridin leitet den elektrischen Strom. Färbt sich an der Luft rasch braun. Wird durch Wasser in Di-p-tolylamin und Tetramethylammoniumhydroxyd gespalten.

Tri-p-tolylamin, 4.4'.4''-Trimethyl-triphenylamin $C_{21}H_{21}N = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3N$ *(S. 907)*. Durch Einw. von Brom bei —15° auf eine Lösung in Benzol und Gasolin entsteht die Verbindung $C_{21}H_{21}NBr_3$ (s. u.) (WIELAND, WECKER, *B.* 43, 699). — $C_{21}H_{21}N + HClO_4$. Blaßgrünliche Krystalle. Verpufft gegen 180° (HOFMANN, METZLER, HÖBOLD, *B.* 43, 1085). Färbt sich am Licht rasch grün. Wird durch Wasser vollständig hydrolysiert.

Verbindung $C_{21}H_{21}NBr_3$. Zur Konstitution vgl. PUMMERER, ECKERT, GASSNER, *B.* 47, 1496 Anm. 3. — *B.* Durch Einw. von Brom auf Tri-p-tolylamin in Benzol und Gasolin bei —15° (WIELAND, WECKER, *B.* 43, 703). — Dunkelblaue Schuppen. Spaltet an der Luft Bromwasserstoff ab. Zersetzt sich in Chloroformlösung unter Bildung von Tris-[2(oder 3)-brom-4-methyl-phenyl]-amin, Tri-p-tolylamin und Bromwasserstoff.

Kupplungsprodukte aus p-Toluidin und acyclischen sowie isocyclischen Mono- und Polyoxo-Verbindungen.

p-Toluidino-methansulfonsäure, Verbindung aus p-Toluidin, Formaldehyd und schwefliger Säure $C_8H_{11}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ *(S. 908)* [1]). $NaC_8H_{10}O_3NS$. Krystallisiert mit 1 Mol Wasser (LEPETIT, *R. A. L.* [5] 26 I, 131; *C.* 47 I, 203).

[p-Toluidino-methyl]-[α-oxy-benzyl]-sulfon $C_{15}H_{17}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ [2]). *B.* Durch Schütteln von Rongalit (Ergw. Bd. I, S. 302) in methylalkoholischer Salzsäure mit Benzaldehyd und Zufügen von p-Toluidin in Äther (BINZ, *B.* 50, 1284). — Krystalle. F: 125—126°. Färbt sich an der Luft rot.

Önanthyliden-p-toluidin, Önanthol-p-tolylimid $C_{14}H_{21}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ *(S. 909)*. Beim Erhitzen mit Methyljodid in Benzol auf 100° unter Ausschluß von Luft und Wasser und Zersetzen des entstandenen Additionsproduktes durch Überleiten von Wasserdampf erhält man das Hydrojodid des Methyl-p-toluidins (DECKER, BECKER, *A.* 395, 371).

Benzal-p-toluidin, Benzaldehyd-p-tolylimid $C_{14}H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ *(S. 910)*. *B.* Durch Erhitzen von Benzaldehyd-p-tolylhydrazon auf ca. 190° (CHATTAWAY,

---

[1]) Zur Konstitution vgl. Ergw. Bd. I, S. 303 Anm. 2.

[2]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] RASCHIG, *B.* 59, 864; BAZLEN, *B.* 60, 1472.

CUMMING, WILSDON, *Soc.* **99**, 1953). — Kp_{775}: 318° (LAW, *Soc.* **101**, 157). — Bei der elektrolytischen Reduktion an einer Bleikathode in einem Gemisch von Essigester, Alkohol und Kaliumacetat-Lösung erhält man Benzyl-p-toluidin; erfolgt die Reduktion an einer Kupferkathode, so entstehen daneben zwei isomere N.N'-Di-p-tolyl-α.α'-diphenyl-äthylendiamine (Syst. No. 1787) (LAW). Durch Einw. von Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° bildet sich das Dibromid des Benzal-p-toluidins (s. u.) (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1431). Beim Bromieren mit 1 Mol Brom in Schwefelkohlenstoff bei 0° erhält man nach MAZZARA (*G.* **10**, 370; *J.* **1880**, 366; vgl. J., J.) das Dibromid, nach FRANZEN, WEGRZYN, KRITSCHEWSKY (*J. pr.* [2] **95**, 381) das Tribromid des Benzal-p-toluidins (s. u.). Bromierung in anderen Lösungsmitteln: F., W., K. Liefert mit Aceton nach längerem Aufbewahren in Alkohol [β-p-Toluidino-β-phenyl-äthyl]-styryl-keton (CH. MAYER, *Bl.* [4] **19**, 455), mit Methyläthylketon Äthyl-[β-p-toluidino-β-phenyl-äthyl]-keton (M., *Bl.* [4] **19**, 429); reagiert analog mit Methyl-n-hexyl-keton (M.). Beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit und Zersetzen des entstandenen Additionsprodukts mit Alkohol erhält man das Hydrojodid des Methyl-p-toluidins (DECKER, BECKER, *A.* **395**, 370).

Dibromid des Benzal-p-toluidins $C_{14}H_{13}NBr_2$ *(S. 910)*. *B.* Aus Benzal-p-toluidin und Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1431). — Orangegelber Niederschlag. F: 174—175°. Schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform. — Liefert bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung p-Toluidin und 2-Brom-4-methyl-anilin.

Tribromid des Benzal-p-toluidins $C_{14}H_{13}NBr_3$. *B.* Aus Benzal-p-toluidin und 1 Mol Brom in Äther oder Schwefelkohlenstoff bei 0° (FRANZEN, WEGRZYN, KRITSCHEWSKY, *J. pr.* [2] **95**, 381). — Gelbes krystallinisches Pulver. Wird bei 76—80° braunrot und schmilzt bei 165—170° zu einer rubinroten Schmelze. — Verhalten gegen Jodwasserstoff: F., W., K.

[4-Chlor-benzal]-p-toluidin $C_{14}H_{12}NCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4Cl$ *(S. 910)*. F: 128° (LAW, *Soc.* **101**, 165). — Schwer löslich in Alkohol. Gibt bei der elektrolytischen Reduktion bei 35° [4-Chlor-benzyl]-p-toluidin und andere Produkte.

[3.4.5-Tribrom-benzal]-p-toluidin $C_{14}H_{10}NBr_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_2Br_3$. *B.* Aus 3.4.5-Tribrom-benzaldehyd und p-Toluidin (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 1964). — F: 98°.

[2-Nitro-benzal]-p-toluidin $C_{14}H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Gelb. F: 73° bis 74° (korr.) (SENIER, CLARKE, *Soc.* **105**, 1919). — Lagert sich in Benzol bei Einw. von Sonnenlicht in 2-Nitroso-benzoesäure-p-toluidid um.

Benzal-p-toluidin-hydroxymethylat $C_{15}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(OH)(CH_3):CH\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{15}H_{16}N\cdot I$ *(S. 911)*. Gelbrote Nädelchen (aus Chloroform + Ligroin). F: 114—117° (DECKER, BECKER, *A.* **395**, 370). Sehr leicht löslich in Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Alkohol in Benzaldehyd und Methyl-p-toluidin-hydrojodid.

[α-Phenyl-äthyliden]-p-toluidin, Acetophenon-p-tolylimid $C_{15}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von p-Toluidin mit Acetophenon auf 180—190° in Gegenwart von p-Toluidin-Zinkchlorid (REDDELIEN, *B.* **46**, 2716; *A.* **388**, 185). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 31°. Kp_{16}: 181—183°. — Gibt mit verd. Salzsäure bei Zimmertemperatur Acetophenon und p-Toluidin.

[3-Methyl-benzal]-p-toluidin, m-Toluylaldehyd-p-tolylimid $C_{15}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Gelbliches Öl. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (LAW, *Soc.* **101**, 163). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion p-Tolyl-[3-methyl-benzyl]-amin und N.N'-Di-p-tolyl-α.α'-di-m-tolyl-äthylendiamin(?) (Syst. No. 1787).

[4-Methyl-benzal]-p-toluidin, p-Toluylaldehyd-p-tolylimid $C_{15}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Prismen (aus Petroläther). F: 92—93° (LAW, *Soc.* **101**, 162). — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion p-Tolyl-[4-methyl-benzyl]-amin und zwei isomere N.N'.α.α'-Tetra-p-tolyl-äthylendiamine (Syst. No. 1787).

[α-Äthyl-benzal]-p-toluidin, [α-Phenyl-propyliden]-p-toluidin, Propiophenon-p-tolylimid $C_{16}H_{17}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Propiophenon und p-Toluidin in Gegenwart von Anilin-Zinkchlorid (REDDELIEN, *B.* **47**, 1367). — Krystalle (aus Äther). F: 72—73°. Kp_{10}: 172°.

Cinnamal-p-toluidin, Zimtaldehyd-p-tolylimid $C_{16}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Zimtaldehyd und p-Toluidin (TINKLER, *Soc.* **103**, 894). — Grünlichgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 83° (korr.) (T.; SENIER, GALLAGHER, *Soc.* **113**, 31). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Petroläther (T.). Absorptionsspektrum in Alkohol: T. Gibt mit Brom in Eisessig bei 0° die Verbindung $C_{16}H_{15}NBr_2$ (s. u.) (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1434). — $C_{16}H_{15}N + HCl$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 188—190° (T., *Soc.* **103**, 895). Absorptionsspektrum in Alkohol: T. Schwer löslich in Alkohol und Chloroform (T.). Wird durch siedendes Wasser zersetzt. — $C_{16}H_{15}N + HBr$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol).

F: 206° (T.). — $C_{16}H_{15}N + HI$. Rotgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 183° (T.). — $C_{16}H_{15}N + H_2SO_4$. Dunkelgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 193° (T.). — $C_{16}H_{15}N + HNO_3$. Gelbe Krystalle (T.). — $C_{16}H_{15}N + CH_3 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol). F: 205° (Zers.) (T.).

Dibromid des Cinnamal-p-toluidins $C_{16}H_{15}NBr_2$. *B.* Aus Cinnamal-p-toluidin und Brom in Eisessig bei 0° (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1434). — Orangegelbes Pulver. F: 192° bis 194°. — Wird durch Alkalien unter Bildung von Zimtaldehyd, p-Toluidin und 2-Brom-4-methyl-anilin zersetzt.

Diphenylmethylen-p-toluidin, Benzophenon-p-tolylimid $C_{20}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}C(C_6H_5)_2$ *(S. 911)*. *B.* Aus Benzophenon und p-Toluidin beim Kochen in Gegenwart von etwas konz. Salzsäure (REDDELIEN, *B.* **46**, 2720) oder beim Erhitzen auf 160—170° in Gegenwart von wenig Jod (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 38). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 48° (R.; K.). Kp_{15}: 232° (K.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroin (K.).

N-p-Tolyl-benzophenonisoxim, Benzophenonoxim-N-tolyläther, „Diphenyl-N-p-tolyl-nitron" $C_{20}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N({:}O){:}C(C_6H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. ANGELI, *R. A. L.* [5] **18** II, 40 Anm. 1. — *B.* Durch Einw. von 4-Nitroso-toluol auf Diphenyldiazomethan (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 226) in Petroläther-Benzol-Lösung unter Kühlung (STAUDINGER, MIESCHER, *Helv.* **2**, 575). — Gelbliche Nadeln (aus Petroläther + Benzol). F: 153° (Zers.). – Wird durch Licht gebräunt. Gibt mit Diphenylketen die Verbindung $C_{34}H_{27}O_2N$ (s. u.).

Verbindung $C_{34}H_{27}O_2N = \begin{array}{l}(C_6H_5)_2C{:}N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot O \\ (C_6H_5)_2C\text{———————}CO\end{array}$. *B.* Durch Einw. von Diphenylketen auf N-p-Tolyl-benzophenonisoxim (s. o.) (STAUDINGER, MIESCHER, *Helv.* **2**, 575). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 161° (Zers.). Unlöslich in Äther und Petroläther. — Liefert beim Erhitzen auf 170° „Tetraphenyl-N-p-tolyl-nitren" (s. u.).

„Tetraphenyl-N-p-tolyl-nitren" $C_{33}H_{27}N = (C_6H_5)_2C{:}N(C_6H_4 \cdot CH_3){:}C(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_{34}H_{27}O_2N$ (s. o.) auf 170° (STAUDINGER, MIESCHER, *Helv.* **2**, 576). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 118°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Ligroin und Petroläther, schwer in Alkohol.

Fluorenon-p-tolylimid $C_{20}H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}C\langle\begin{array}{l}C_6H_4 \\ C_6H_4\end{array}$. *B.* Durch Erhitzen von Fluorenon mit p-Toluidin in Gegenwart von Zinkchlorid oder p-Toluidin-Zinkchlorid auf 170° (REDDELIEN, *B.* **43**, 2479) oder in Gegenwart von Jod auf 140° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 45). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 122° (K.), 124° (R.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Äther, fast unlöslich in Benzin (R.). — Durch verd. Mineralsäuren erfolgt Spaltung in Fluorenon und p-Toluidin (R.).

4-Chlor-ω-[4-chlor-benzal]-acetophenon-p-tolylimid, p-Tolylimid des 4.4'-Dichlor-chalkons $C_{22}H_{17}NCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}C(C_6H_4Cl) \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_4Cl$.

a) Gelbe Form. *B.* Bei ca. 40-stdg. Einw. von 3 Mol p-Toluidin auf 1 Mol α.γ-Dichlor-α.γ-bis-[4-chlor-phenyl]-α-propylen (Ergw. Bd. V, S. 310) in Benzol bei Zimmertemperatur; bei längerer Einw. entsteht daneben die farblose Form (STRAUS, ACKERMANN, *B.* **43**, 602; vgl. a. ST., *A.* **393**, 277). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 130—131° (ST., A.). Eine labile Modifikation (gelbe Nadeln) bildet sich bei der Zersetzung einer äther. Lösung des Pikrats mit verd. Natriumdicarbonat-Lösung; sie schmilzt bei 115° (im vorgeheizten Bad) und geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die stabile Modifikation über (ST., A.). Leicht löslich in der Wärme in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther (ST., A.). Läßt sich nicht in die farblose Form umlagern (ST.). — Wird durch konz. Salzsäure in Eisessig-Lösung in 4-Chlor-ω-[4-chlor-benzal]-acetophenon und p-Toluidin gespalten (ST., A.). Vereinigt sich mit p-Toluidin in siedendem Benzol zu dem p-Tolylimid des 4-Chlor-β.p-toluidino-β-[4-chlor-phenyl]-propiophenons $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}C(C_6H_4Cl) \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4Cl$ (Syst. No. 1873) (ST., *A.* **393**, 336). — $C_{22}H_{17}NCl_2 + HCl$. Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 170—171° zu einer rötlichen Flüssigkeit (ST., A.). Schwer löslich in heißem Benzol. — Pikrat $C_{22}H_{17}NCl_2 + C_6H_3O_7N_3$ (bei 78°). Rotgelbe Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 167° bis 168° zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit (ST., A.). Schwer löslich in Äther und Aceton.

b) Farblose Form. *B.* s. bei der gelben Form. — Farblose Blättchen (aus Alkohol oder Äther). F: 144—145° (STRAUS, ACKERMANN, *B.* **43**, 602, 605). Schwerer löslich als die gelbe Form. Äußerst schwer verbrennlich. Wird durch konz. Schwefelsäure in Eisessig auf dem Wasserbade in 4-Chlor-ω-[4-chlor-benzal]-acetophenon und p-Toluidin gespalten. Liefert mit p-Toluidin kein Additionsprodukt (ST., *A.* **393**, 337). — $C_{22}H_{17}NCl_2 + HCl$. Farblose Nadeln (aus Benzol). F: 100—101° (ST., A.). Leicht löslich in heißem Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Pikrat $C_{22}H_{17}NCl_2 + C_6H_3O_7N_3$ (bei 78°). Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 116—117° (Zers.) (ST., A.). Ist in Benzol leichter löslich als das Pikrat der gelben Form.

[α.γ-Diphenyl-β-butenyliden]-p-toluidin, Dypnon-p-tolylimid $C_{23}H_{21}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Acetophenon und p-Toluidin in Gegenwart von p-Toluidin-Zinkchlorid auf 195—220° (REDDELIEN, *A.* **388**, 186) oder durch Erhitzen von Dypnon und p-Toluidin in Gegenwart von p-Toluidin-Zinkchlorid auf 180—190° (R., *B.* **46**, 2716). — Gelbe Prismen (aus Petroläther). F: 110° (R., *A.* **388**, 186; *B.* **46**, 2716). Kp_{16}: 260—265° (R., *A.* **388**, 186). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Eisessig, schwerer in Alkohol und Ligroin (R., *A.* **388**, 187). — Liefert mit verd. Salzsäure Dypnon (R., *B.* **46**, 2716). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (R., *A.* **388**, 187).

Glutacondialdehyd-bis-p-tolylimid bezw. 1-p-Toluidino-pentadien-(1.3)-al-(5)-p-tolylimid $C_{19}H_{20}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 911)*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von β-Carbodiphenylimid (S. 260) mit Pyridin-hydrochlorid und Behandeln des Reaktionsproduktes mit p-Toluidin und Salzsäure (REITZENSTEIN, BREUNING, *J. pr.* [2] **83**, 118). Das Hydrochlorid bildet sich beim Erwärmen von N-[β-Chlor-α.β-di-o-tolylimino-äthyl]-pyridiniumchlorid $C_5H_5N(Cl)\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CCl:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Syst. No. 3051) mit p-Toluidin in Alkohol (R., BR., *J. pr.* [2] **83**, 114). Aus dem Trischwefligsäureester des 2.4.6-Trioxy-piperidins durch Behandeln mit Natronlauge und nachfolgende Einw. von p-Toluidin in Alkohol (R., BR., *B.* **43**, 2939). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 138—139°. Absorptionsspektrum des Sulfats in Alkohol: R., BR., *J. pr.* [2] **83**, 130. — $C_{19}H_{20}N_2 + HCl$. F: 143° (R., BR., *J. pr.* [2] **83**, 114). Absorptionsspektrum in Chloroform: R., STAMM, *J. pr.* [2] **81**, 159; in Alkohol: R., BR., *J. pr.* [2] **83**, 130.

3-p-Tolylimino-d-campher, [d-Campher]-chinon-p-tolylimid-(3) $C_{17}H_{21}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C\langle{}^{\textstyle C_8H_{14}}_{OC}\rangle$ (N:C und OC über C_8H_{14} verbunden). *B.* Beim Erwärmen von Campherchinon und p-Toluidin in Alkohol bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumsulfat auf dem Wasserbad (SINGH, MAZUMDER, *Soc.* **115**, 569). — Gelbe Prismen (aus 50%igem Alkohol). F: 121—122°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton, Äther und Benzol, löslich in Alkohol und Methanol, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +853,9° (in Chloroform; c = 0,85). Die Lösung in Methanol (c = 0,8) zeigt Mutarotation: $[\alpha]_D^{20}$ (nach 30 Minuten): +784,5°; $[\alpha]_D^{20}$ (nach 219 Stunden): +474,5°.

Chinon-mono-p-tolylimid $C_{13}H_{11}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_4:O$ *(S. 913)*. *B.* Zur Bildung aus 4'-Oxy-4-methyl-diphenylamin und gelbem Quecksilberoxyd nach BANDROWSKI (*M.* **9**, 135) vgl. HELLER, *A.* **418**, 264. — F: 84—85°. Gibt mit kalter verdünnter Salzsäure 2.5-Di-p-toluidino-benzochinon-(1.4) (Syst. No. 1874), Hydrochinon und p-Toluidin.

Benzil-mono-p-tolylimid $C_{21}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 914)*. *B.* Durch kurzes Erhitzen gleicher Gewichtsmengen von Benzil und p-Toluidin in Gegenwart von Jod auf 130° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 42). — F: 116°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol. — Wird durch heiße verdünnte Mineralsäuren gespalten. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe.

S. 914, Z. 9 v. o. statt „äquimolekularer" lies „gleicher".

Benzil-bis-p-tolylimid $C_{28}H_{24}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 914)*. *B.* Durch 1½-stdg. Erhitzen von Benzil mit der 1½-fachen Menge p-Toluidin in Gegenwart von Jod auf 130° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 42). — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 161°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther und Benzol. — Wird durch verd. Mineralsäuren gespalten.

p-Tolyliminomethyl-acetylaceton bezw. p-Toluidinomethylen-acetylaceton $C_{13}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)_2$ *(S. 915)*. Liefert mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazon des 5-Methyl-1-phenyl-4-acetyl-pyrazols (DAINS, HARGER, *Am. Soc.* **40**, 566).

3.3.5-Tribrom-cyclopentantrion-(1.2.4)-p-tolylimid-(2) bezw. 2.5.5-Tribrom-cyclopenten-(1)-ol-(1)-dion-(3.4)-p-tolylimid-(4), Xanthogallolsäure-p-tolylimid $C_{12}H_8O_2NBr_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C\langle{}^{CBr_2\cdot CO}_{CO-CHBr}\rangle$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C\langle{}^{CBr_2\cdot C\cdot OH}_{CO-CBr}\rangle$ (mit C=C-Doppelbindung zwischen C·OH und CBr). Formuliert in Analogie zu dem entsprechenden Anilin-Derivat (S. 183). — *B.* Aus dem p-Toluidinsalz der Xanthogallolsäure (S. 412) durch Behandeln mit verd. Alkohol oder Essigsäure (MOORE, THOMAS, *Am. Soc.* **39**, 1001; vgl. THEURER, *A.* **245**, 347). — Wasserhaltige Tafeln (aus verd. Essigsäure). F: 102—104° (M., THO.). Enthält nach dem Trocknen noch ½ Mol Wasser, schmilzt bei 149—150° und geht beim Umkrystallisieren aus verd. Essigsäure wieder in die Verbindung vom Schmelzpunkt 102—104° über. — Gibt mit Anilin in Alkohol Oxalsäure-anilid-p-toluidid.

3.3.5 - Tribrom - cyclopentantrion - (1.2.4) - p - tolylimid - (4) bezw. 2.5.5 - Tribrom-1-p-toluidino-cyclopenten-(1)-dion-(3.4), p-Toluidinderivat des Xanthogallols $C_{12}H_8O_2NBr_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C<\begin{matrix}CHBr\cdot CO\\ CBr_2—CO\end{matrix}$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C<\begin{matrix}CBr\cdot CO\\ CBr_2\cdot CO\end{matrix}$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw.* (*Bd. VI, S. 1079*) als p-Toluidinderivat des Xanthogallols aufgeführten Verbindung $C_{46}H_{37}O_6N_4Br_{11}$ von THEURER (*A.* **245**, 336) zu (vgl. MOORE, THOMAS, *Am. Soc.* **39**, 978).

1.1 - Dimethyl - 4 - acetyl - cyclohexandion - (3.5) - mono - p - tolylimid, Dimethyl-C - acetyl - dihydroresorcin - mono - p - tolylimid $C_{17}H_{21}O_2N$ =
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C<\begin{matrix}CH_2——C(CH_3)_2\\ CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\end{matrix}>CH_2$ oder $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(CH_3)\cdot HC<\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\ CO\cdot CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Dimethyl-C-acetyl-dihydroresorcin mit p-Toluidin in Alkohol (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **101**, 1531). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. Löslich in Chloroform, leicht löslich in Benzol, Aceton und Essigester.

2 - Oxy-1.3-dioxo-2-p-toluidino-perinaphthindan $C_{20}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Hydrat oder Alkoholat des Perinaphthindantrions (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 478) und p-Toluidin in Alkohol (ERRERA, SORGÈS, *G.* **43** II, 630). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 100° sowie beim Kochen in Xylol-Lösung.

$C_{10}H_6<\begin{matrix}\cdot CO\\ \cdot CO\end{matrix}>C(OH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

Kupplungsprodukte aus p-Toluidin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-Verbindungen.

β-p-Toluidino-butyraldehyd-oxim (?) $C_{11}H_{16}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH(?)$. *B.* In geringer Menge aus den beiden stereoisomeren 4-Oxy-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolinen und Hydroxylaminhydrochlorid in verd. Alkohol (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1380). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132—134°.

[4 - Oxy - benzal] - p - toluidin, [4 - Oxy - benzaldehyd] - p - tolylimid $C_{14}H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (*S. 916*). Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 218° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **105**, 2464). — Farbänderungen unter verschiedenen Bedingungen: S., F.

Anisal - p - toluidin, Anisaldehyd-p-tolylimid $C_{15}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (*S. 916*). Nadeln (aus Petroläther). F: 92—93° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 1169).

4 - Chlor - 1 - oxy - naphthaldehyd - (2) - p - tolylimid $C_{18}H_{14}ONCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_{10}H_5Cl\cdot OH$. Orangegelbe Krystalle. F: 164° (WEIL, *B.* **44**, 3062; W., HEERDT, *B.* **55**, 230).

4 - Brom - 1 - oxy - naphthaldehyd - (2) - p - tolylimid $C_{18}H_{14}ONBr = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_{10}H_5Br\cdot OH$. Gelbrote Nadeln. F: 171° (WEIL, *B.* **44**, 3061; W., HEERDT, *B.* **55**, 229).

[2-Oxy-3-methoxy-benzal]-p-toluidin $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Petroläther). F: 100° (korr.) (SENIER, SHEPHEARD, CLARKE, *Soc.* **101**, 1957). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

[4 - Oxy - 3 - methoxy - benzal]-p-toluidin, Vanillin-p-tolylimid $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$ (*S. 917*). Blaßgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 119—120° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 454). — Beim Zerreiben und Belichten entstehen tiefer gefärbte Formen.

[2.3.5.6 - Tetramethyl - d-glucose]-p-tolylimid $C_{17}H_{27}O_5N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_8O(O\cdot CH_3)_4$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetramethyl-d-glucose [1]) und p-Toluidin in siedendem Alkohol (IRVINE, HYND, *Soc.* **99**, 168). — Prismen (aus Petroläther). F: 144°. Zeigt in methylalkoholischer Lösung Mutarotation: Anfangsdrehung $[\alpha]_D^{20}$: +156,5°, Enddrehung $[\alpha]_D^{20}$: +53,5° (c = 1,1).

Kupplungsprodukte aus p-Toluidin und acyclischen sowie isocyclischen Mono- und Polycarbonsäuren.

Ameisensäure - p - toluidid, Form - p - toluidid $C_8H_9ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CHO$ (*S. 919*). Gleichgewicht und Geschwindigkeit der Reaktion $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + HCO_2H \rightleftharpoons CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CHO + H_2O$ in wäßr. Pyridin bei 100°: DAVIS, *Ph. Ch.* **78**, 362; D., RIXON, *Soc.* **107**, 733.

N.N'-Di-p-tolyl-formamidin $C_{15}H_{16}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (*S. 919*). *B.* {Aus Orthoameisensäureester und p-Toluidin (WALTHER, *J. pr.* [2] **53**, 474}; vgl. REITZENSTEIN, BÖNITSCH, *J. pr.* [2] **86**, 64).

---

[1]) Vgl. dazu Ergw. Bd. I, S. 454 Anm. 3.

Essigsäure-p-toluidid, Acet-p-toluidid $C_9H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 920)*. *B.* Bei der Einw. von Acetylchlorid auf p-Toluidin in wasserfreiem Äther (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 1405). — F: 142—145° (D.). — Geschwindigkeit der Chlorierung in Eisessig mit N.2.4-Trichlor-acetanilid und Salzsäure bei 16°: ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1373. Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) unterhalb 40° entsteht 4-Acetamino-toluol-sulfonsäure-(2) (ZINCKE, ROLLHÄUSER, *B.* **45**, 1498).

Thioessigsäure-p-toluidid, Thioacet-p-toluidid $C_9H_{11}NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_3$ *(S. 922)*. *B.* Beim Erhitzen von Monothiomalonsäure-mono-p-toluidid (S. 423) über den Schmelzpunkt (WORRALL, *Am. Soc.* **40**, 421). — F: 129,5—130,5°.

Essigsäure-[butyl-p-toluidid], N-Butyl-[acet-p-toluidid] $C_{13}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Butyl-p-toluidin und Acetanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **113**, 979). — Gelbliches Öl. Kp_{760}: 294—295°. — Liefert in Eisessig beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) unterhalb 20° 3-Nitro-4-[acetyl-butylamino]-toluol (R., H., *Soc.* **113**, 989).

Diacetyl-p-toluidin, N-p-Tolyl-diacetamid $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ *(S. 923)*. *B.* Bei der Einw. von Acetylchlorid auf p-Toluidin in wasserfreiem Äther (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 1405). — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig bei 20° 3-Nitro-4-acet-amino-toluol, mit Salpetersäure (D: 1,52) allein bei Eiskühlung 3-Nitro-4-amino-toluol (REVERDIN, DE LUC, *B.* **43**, 3462; *C. r.* **151**, 985). — $C_{11}H_{13}O_2N + HCl$. Prismen und Tafeln. F: 120° (D.).

Buttersäure-p-toluidid, Butyr-p-toluidid $C_{11}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 923)*. F: 75° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

n-Valeriansäure-p-toluidid, n-Valer-p-toluidid $C_{12}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 924)*. F: 74° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

N.N'-Di-p-tolyl-isovaleramidin $C_{19}H_{24}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff und Isovalerylchlorid im Rohr auf ca. 150° (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 132). — Krystalle (aus Alkohol). F: 91—92°. — Hydrochlorid. F: 175°. — $2C_{19}H_{24}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 199°.

n-Capronsäure-p-toluidid $C_{13}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ *(S. 924)*. F: 73° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Önanthsäure-p-toluidid $C_{14}H_{21}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ *(S. 924)*. F: 81° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Caprylsäure-p-toluidid $C_{15}H_{23}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ *(S. 924)*. F: 70° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Methylisoamylessigsäure-p-toluidid $C_{15}H_{23}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 75°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (BARBIER, LOCQUIN, *C. r.* **156**, 1445).

Pelargonsäure-p-toluidid $C_{16}H_{25}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ *(S. 925)*. F: 84° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Caprinsäure-p-toluidid $C_{17}H_{27}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$ *(S. 925)*. F: 78° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Undecylsäure-p-toluidid $C_{18}H_{29}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$ *(S. 925)*. F: 80° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Laurinsäure-p-toluidid $C_{19}H_{31}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$ *(S. 925)*. F: 87° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Tridecylsäure-p-toluidid $C_{20}H_{33}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$. F: 88° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Myristinsäure-p-toluidid $C_{21}H_{35}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$ *(S. 925)*. F: 93° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221), 84° (DE'CONNO, *G.* **47** I, 105). Kp_{10}: 121,5° (DE'C.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol (DE'C.).

Palmitinsäure-p-toluidid $C_{23}H_{39}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$ *(S. 925)*. F: 98° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221), 93,5° (DE'CONNO, *G.* **47** I, 105). Kp_{10}: 140° (DE'C.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol (DE'C.).

Stearinsäure-p-toluidid $C_{25}H_{43}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$ *(S. 925)*. F: 102° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221), 95,5° (DE'CONNO, *G.* **47** I, 106). Kp_{10}: 161,5° (DE'C.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol (DE'C.).

Arachinsäure-p-toluidid $C_{27}H_{47}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{18} \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Arachinsäure mit p-Toluidin im geschlossenen Rohr auf 230° (DE'CONNO, *G.* **47** I, 106). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96°. Kp_{10}: 189,5°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol.

p-Toluidid der festen Hexahydro-p-toluylsäure $C_{15}H_{21}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot HC<\frac{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}>CH \cdot CH_3$. *B.* Aus der festen Hexahydro-p-toluylsäure durch aufeinanderfolgende Einw. von Phosphortrichlorid und einer Lösung von p-Toluidin in Äther (CHOU, PERKIN, *Soc.* **99**, 536). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 179—180°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

p-Toluidid der flüssigen Hexahydro-p-toluylsäure $C_{15}H_{21}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot HC<\frac{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}>CH \cdot CH_3$. *B.* Aus der flüssigen Hexahydro-p-toluylsäure durch aufeinanderfolgende Einw. von Phosphortrichlorid und einer Lösung von p-Toluidin in Äther (CHOU, PERKIN, *Soc.* **99**, 536). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Erweicht bei 135°; F: 142—143°. Leichter löslich in Alkohol und Äther als das p-Toluidid der festen Hexahydro-p-toluylsäure.

β-n-Hexyl-acrylsäure-p-toluidid $C_{16}H_{23}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von β-n-Hexyl-acrylsäurechlorid mit p-Toluidin (HARDING, WEIZMANN, *Soc.* **97**, 302). — Blättchen (aus Petroläther). F: 73—74°.

Ölsäure-p-toluidid $C_{25}H_{41}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Ölsäure mit p-Toluidin im geschlossenen Rohr auf 230° (DE'CONNO, *G.* **47** I, 107). — Nadeln. F: 42,5°. Kp_{10}: 156,5°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol.

Erucasäure-p-toluidid $C_{29}H_{49}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Erucasäure mit p-Toluidin im geschlossenen Rohr auf 230° (DE'CONNO, *G.* **47** I, 107). — Nadeln. F: 57,5°. Kp_{10}: 192,5°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol.

Opt.-inakt. Camphan-carbonsäure-(2)-p-toluidid vom Schmelzpunkt 168—169° $C_{18}H_{25}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen der bei 78—80° oder der bei 93—94° schmelzenden, opt.-inakt. Camphan-carbonsäure-(2) von BARBIER, GRIGNARD (Ergw. Bd. IX, S. 42) mit p-Toluidin auf 170—180° (BARBIER, GRIGNARD, *Bl.* [4] **15**, 35). — F: 168—169°.

$$\begin{array}{lll} H_2C & —C(CH_3)— & CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | & \;\;C(CH_3)_2 & | \\ H_2C & —CH—— & CH_2 \end{array}$$

Linksdrehendes Camphan-carbonsäure-(2)-p-toluidid vom Schmelzpunkt 185° $C_{18}H_{25}ON$, s. die Formel im vorangehenden Artikel. *B.* Beim Erhitzen der linksdrehenden, bei 73—74°, 85—86°, 86—87° oder 88—89° schmelzenden oder der rechtsdrehenden bei 76—78° schmelzenden Camphan-carbonsäure-(2) von BARBIER, GRIGNARD (Ergw. Bd. IX, S. 42) mit p-Toluidin auf 170—180° (BARBIER, GRIGNARD, *Bl.* [4] **15**, 35). — Nadeln (aus Äther). F: 185° (unkorr.). α_D: —3° 10′ (in Methanol; c = 8,09; l = 1). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 140—150° als Hauptprodukt die bei 85—86° schmelzende linksdrehende Camphan-carbonsäure-(2).

Linolensäure-p-toluidid $C_{25}H_{37}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Linolensäure und p-Toluidin im geschlossenen Rohr auf 230° (DE'CONNO, *G.* **47** I, 108). — Ölige Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Benzoesäure-p-toluidid, Benz-p-toluidid $C_{14}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 926)*. *B.* Durch Überleiten von Benzoesäuremethylester und p-Toluidin über Aluminiumoxyd bei 480—490° (MAILHE, *C.* **1919** III, 952). — Geschwindigkeit der Chlorierung in Eisessig durch N.2.4-Trichlor-acetanilid und Salzsäure: ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1373. — $C_{14}H_{13}ON + HCl$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Benzoesäure-p-toluidid in Xylol (DEHN, BALL, *Am. Soc.* **36**, 2097). Voluminöser Niederschlag. Tanzt auf Wasser. Zersetzt sich im Exsiccator bei 19°.

N-l-Menthyl-N′-p-tolyl-benzamidin $C_{24}H_{32}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(C_6H_5):N \cdot C_{10}H_{19}$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man behandelt Benzoyl-l-menthylamin mit Phosphorpentachlorid und kocht das Reaktionsprodukt mit p-Toluidin (COHEN, MARSHALL, *Soc.* **97**, 332). Durch Kochen von Benzoesäure-p-tolylimid-chlorid mit l-Menthylamin (C.,

M.). — Prismen (aus Alkohol). F: 63—68°. $[\alpha]_D^{18}$: —131° (in Chloroform; c = 2,5). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). F: 225°. — $2C_{24}H_{22}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 208°.

2-Nitroso-benzoesäure-p-toluidid $C_{14}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO$. *B.* Bei wochenlanger Einw. von Sonnenlicht auf die Lösung von N-[2-Nitro-benzal]-p-toluidin in Benzol (SENIER, CLARKE, *Soc.* 105, 1919). — Zersetzt sich bei 160°.

Benzoesäure-[butyl-p-toluidid], N-Butyl-[benz-p-toluidid] $C_{18}H_{21}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Butyl-p-toluidin und Benzoylchlorid (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* 113, 979). — Sehr zähes, gelbliches Öl. Kp: oberhalb 380°.

Benzoesäure-p-tolylimid-chlorid, N-p-Tolyl-benzimidchlorid $C_{14}H_{12}NCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CCl \cdot C_6H_5$ *(S. 928).* Kp_{20}: 240—250° (MUMM, VOLQUARTZ, HESSE, *B.* 47, 754). — Beim Schütteln einer Lösung von Benzoesäure-p-tolylimid-chlorid in Äther oder Ligroin mit einer wäßr. Lösung von Natriumbenzoat entsteht Dibenzoyl-p-toluidin (M., H., V., *B.* 48, 387).

N.N'-Di-p-tolyl-3-nitro-benzamidin $C_{21}H_{19}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff und 3-Nitro-benzoylchlorid im Rohr auf ca. 150° (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* 38, 132). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 137°.

Dibenzoyl-p-toluidin, N-p-Tolyl-dibenzamid $C_{21}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5)_2$ *(S. 928). B.* Man schüttelt eine Lösung von Benzoesäure-p-tolylimid-chlorid in Äther oder Ligroin mit einer wäßr. Lösung von Natriumbenzoat (MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* 48, 387). — Prismen (aus Alkohol). F: 142—144°.

α-Chlor-α-phenyl-propionsäure-p-toluidid, α-Chlor-hydratropasäure-p-toluidid $C_{16}H_{16}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus opt.-inakt. α-Chlor-hydratropasäure-chlorid und p-Toluidin (STAUDINGER, RUZICKA, *A.* 380, 296). — Krystalle (aus Petroläther). F: 90—91°. Leicht löslich in Petroläther.

β-Chlor-α-phenyl-propionsäure-p-toluidid, β-Chlor-hydratropasäure-p-toluidid $C_{16}H_{16}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_2Cl) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf inakt. α-Oxy-α-phenyl-propionsäure oder auf Atropasäure und Umsetzung des entstandenen Chlorid-Gemisches mit p-Toluidin (STAUDINGER, RUZICKA, *A.* 380, 297). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 182—182,5° (Zers.). Unlöslich in Petroläther.

α.β-Dichlor-α-phenyl-propionsäure-p-toluidid, α.β-Dichlor-hydratropasäure-p-toluidid $C_{16}H_{15}ONCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl(CH_2Cl) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.β-Dichlor-hydratropasäurechlorid und p-Toluidin (STAUDINGER, RUZICKA, *A.* 380, 296). — Krystalle (aus Ligroin). F: 81—82,5°. Löslich in Petroläther.

p-Toluidid der rechtsdrehenden β-p-Tolyl-buttersäure, Curcumasäure-p-toluidid $C_{18}H_{21}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 654. — Krystalle (aus Petroläther). F: 126—127° (RUPE, STEINBACH, *B.* 44, 586).

γ-p-Tolyl-n-valeriansäure-p-toluidid $C_{19}H_{23}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Petroläther). F: 77—79° (RUPE, STEINBACH, *B.* 44, 586).

β-Chlor-zimtsäure-p-toluidid $C_{16}H_{14}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CCl \cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 122,5° (JAMES, *Soc.* 99, 1626).

Allo-β-chlor-zimtsäure-p-toluidid $C_{16}H_{14}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CCl \cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 142° (JAMES, *Soc.* 99, 1627).

Atropasäure-p-toluidid $C_{16}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:CH_2) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Atropasäure beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Umsetzen des entstandenen Chlorid-Gemisches mit p-Toluidin (STAUDINGER, RUZICKA, *A.* 380, 298). — Nadeln (aus Methanol). F: 229—231°.

β.β-Dimethyl-atropasäure-p-toluidid $C_{18}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_6H_5):C(CH_3)_2$. *B.* Aus β.β-Dimethyl-atropasäurechlorid und p-Toluidin in Äther (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] 23, 541). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135—136°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

Phenylthiopropiolsäure-p-toluidid $C_{16}H_{13}NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot C:C \cdot C_6H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Phenylacetylen-natrium und p-Tolylsenföl in wasserfreiem Äther (WORRALL, *Am. Soc.* 39, 699). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 111° bis 113° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Sehr wenig löslich in Natronlauge und Kalilauge. — Zersetzt sich beim Kochen mit Lösungsmitteln. Geht in Äther beim Kochen mit Natronlauge oder Kalilauge in ein Polymerisationsprodukt (?) (s. S. 423) über. Liefert mit Hydroxylamin in siedendem Alkohol 3-p-Tolylimino-5-phenyl-isoxazolin (Syst. No. 4279). — $NaC_{16}H_{12}NS$. Nadeln. Gibt mit Wasser sofort Phenylthiopropiolsäure-p-toluidid.

Polymeres Phenylthiopropiolsäure-p-toluidid (?) $[C_{16}H_{13}NS]_x$ (?). *B.* Durch Kochen einer äther. Lösung von Phenylthiopropiolsäure-p-toluidid mit einigen Tropfen Natronlauge oder Kalilauge (WORRALL, *Am. Soc.* **39**, 699). — Granatrote Platten (aus Benzol). Sintert oberhalb 200°, ist bei 260° noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, ziemlich leicht in Chloroform und Benzol.

Oxalsäure-anilid-p-toluidid, N-Phenyl-N'-p-tolyl-oxamid $C_{15}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 931)*. *B.* Durch Erhitzen von Oxanilsäureäthylester und p-Toluidin auf 150—160° (SUIDA, *M.* **31**, 589). — Platten (aus Benzol + Eisessig). F: 204° bis 205°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leicht in Chloroform und heißem Eisessig. — Die Lösung in siedendem Eisessig gibt mit Jod und konz. Salpetersäure N-[4-Jod-phenyl]-N'-p-tolyl-oxamid (S., *M.* **31**, 612). Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) N-Phenyl-N'-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-oxamid und N-[4-Nitro-phenyl]-N'-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-oxamid (S., *M.* **31**, 608). — Gibt mit konz. Schwefelsäure und Kaliumdichromat eine tief violettrote Färbung.

Oxalsäure-[4-jod-anilid]-p-toluidid, N-[4-Jod-phenyl]-N'-p-tolyl-oxamid $C_{15}H_{13}O_2N_2I = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4I$. *B.* Durch Einw. von Jod und konz. Salpetersäure auf eine Lösung von Oxalsäure-anilid-p-toluidid in siedendem Eisessig (SUIDA, *M.* **31**, 612). — Schüppchen (aus Anilin). Schmilzt nicht unter 280°. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, löslich in siedendem Anilin. — Gibt beim Kochen mit verdünnter alkoholischer Kalilauge 4-Jod-anilin und p-Tolyl-oxamidsäure.

Oxalsäure-di-p-toluidid, N.N'-Di-p-tolyl-oxamid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 931)*. *B.* {Beim Erhitzen von oxalsaurem p-Toluidin . . . (BAUER, *B.* **40**, 2660)}; REITZENSTEIN, BREUNING, *A.* **372**, 274).

Oxalsäure-bis-[p-tolylimid-chlorid] $C_{16}H_{14}N_2Cl_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CCl\cdot CCl:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 933)*. *B.* {Aus Oxalsäure-di-p-toluidid . . . (BAUER, *B.* **40**, 2660; . . . *C.* **1908 I**, 1001}; REITZENSTEIN, BREUNING, *A.* **372**, 275).

Malonsäure-mono-p-toluidid, N-p-Tolyl-malonamidsäure $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 933)*. *B.* Beim Einleiten von Wasserdampf in eine Lösung von Malonsäure-äthylester-p-toluidid und Natriumcarbonat in verd. Alkohol (CHATTAWAY, OLMSTED, *Soc.* **97**, 940).

Malonsäure-äthylester-p-toluidid $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 933)*. *B.* Aus Malonsäure-äthylester-chlorid und p-Toluidin (STAUDINGER, BECKER, *B.* **50**, 1023). — F: 83° (ST., B.), 86° (CHATTAWAY, OLMSTED, *Soc.* **97**, 940).

Malonsäure-di-p-toluidid, N.N'-Di-p-tolyl-malonamid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 933)*. F: 259° (CHATTAWAY, OLMSTED, *Soc.* **97**, 940).

Monothiomalonsäure-mono-p-toluidid, Malonsäure-mono-thio-p-toluidid $C_{10}H_{11}O_2NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Acetylmalonsäure-äthylester-thio-p-toluidid (S. 431) durch Einw. von warmer Natronlauge (WORRALL, *Am. Soc.* **40**, 420). — Bitter schmeckende Nadeln (aus Wasser). F: 97° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Thioessigsäure-p-toluidid.

Azidobernsteinsäure-di-p-toluidid $C_{18}H_{19}O_2N_5 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(N_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Azidobernsteinsäurediazid und p-Toluidin in Äther (CURTIUS HARTMANN, *B.* **45**, 1056). — Nadeln (aus Alkohol). F: 201°.

Methylmalonsäure-äthylester-p-toluidid, Isobernsteinsäure-äthylester-p-toluidid $C_{13}H_{17}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 934)*. Monoklin (ROSATI, *R. A. L.* [5] **20 I**, 921).

Methylmalonsäure-di-p-toluidid, Isobernsteinsäure-di-p-toluidid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot CH_3$ *(S. 934)*. *B.* Aus Methylmalonsäurediazid beim Erwärmen mit p-Toluidin in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 303). — Nadeln. F: 227—228°.

Äthylmalonsäure-di-p-toluidid $C_{19}H_{22}O_2N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylmalonsäurediazid und p-Toluidin in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 313). — Nadeln (aus Alkohol). F: 288°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Adipinsäure-di-p-toluidid $C_{20}H_{24}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Adipinsäurediazid und p-Toluidin in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 10). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 216°. Unlöslich in Wasser und Äther, sehr wenig löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Eisessig.

Pimelinsäure-äthylester-p-toluidid $C_{16}H_{23}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Pimelinsäure-äthylester-chlorid und p-Toluidin in äther. Lösung (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] **7**, 219). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 92°. Sehr leicht löslich in verd. Alkohol, löslich in Äther.

Pimelinsäure-di-p-toluidid $C_{21}H_{26}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Pimelinsäurediazid und p-Toluidin in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 19). — Blättchen (aus Alkohol). F: 206°.

Diäthylmalonsäure - p - toluidid - nitril, Diäthylcyanessigsäure - p - toluidid $C_{14}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(CN)(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von Diäthylcyanessigsäureäthylester mit p-Toluidin (HADLEY, *Am. Soc.* **34**, 928).

Korksäure-äthylester-p-toluidid $C_{17}H_{25}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Korksäure-äthylester-chlorid und p-Toluidin in äther. Lösung (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] **7**, 220). — Krystalle (aus Äther). F: 74°. Leicht löslich in Äther.

α.α.α'.α'-Tetramethyl-glutarsäure-mono-p-toluidid $C_{16}H_{23}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ *(S. 937)*. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 160—161° (ASCHAN, *A.* **387**, 84).

Cyclobutan - dicarbonsäure - (1.1) - di - p - toluidid $C_{20}H_{22}O_2N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO)_2C_4H_6$. *B.* Aus Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-diazid und p-Toluidin in siedendem Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 356). — Prismen. F: 247°. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig.

[d-Camphersäure]-α-p-toluidid, N-p-Tolyl-α-campheramidsäure $C_{17}H_{23}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot HC\langle{}^{CH_2-CH_2}_{C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H}$ *(S. 939)*. *B.* Durch Erhitzen von Camphersäureanhydrid und p-Toluidin auf 150—180° (WOOTTON, *Soc.* **97**, 415). — F: 212—214°. $[\alpha]_D$: +37,0° (in Aceton; c = 1,5—3).

Phenylmalonsäure-methylester-p-toluidid $C_{17}H_{17}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylketencarbonsäuremethylester und p-Toluidin in Äther (STAUDINGER, HIRZEL, *B.* **50**, 1031). — Krystalle (aus Methanol). F: 148—149°.

m-Xylyl-malonsäure-di-p-toluidid $C_{25}H_{26}O_2N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Xylyl-malonsäure-diazid und p-Toluidin in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 336). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190°.

α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-mono-p-toluidid, N-p-Tolyl-α.α'-diphenyl-succinamidsäure $C_{23}H_{21}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

a) ***Mono-p-toluidid der dl-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure*** $C_{23}H_{21}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäureanhydrid und p-Toluidin in Benzol (WREN, WILLIAMS, *Soc.* **113**, 838). Beim Kochen von dl-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-p-tolylimid (Syst. No. 3225) mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge, neben der meso-Form (W., W., *Soc.* **113**, 840). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 195—196°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton und Äther, löslich in Chloroform, schwer löslich in heißem Benzol, sehr wenig löslich in heißem Wasser. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit alkoh. Salzsäure in dl-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-p-tolylimid über. — $AgC_{23}H_{20}O_3N$. Voluminöses Pulver. — Bariumsalz. Schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_{24}H_{23}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des dl-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-mono-p-toluidids und Methyljodid (WREN, WILLIAMS, *Soc.* **113**, 838). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173—174,5°.

b) ***Mono-p-toluidid der meso-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure*** $C_{23}H_{21}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von dl-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-p-tolylimid mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge, neben der dl-Form (WREN, WILLIAMS, *Soc.* **113**, 840). — Nadeln (aus Alkohol). F: 206° (geringe Zers.). Leicht löslich in Äther und Aceton, löslich in kaltem Methanol und Alkohol, schwer löslich in Benzol und Wasser, unlöslich in Petroläther.

dl-α-Isatropasäure-di-p-toluidid $C_{32}H_{30}O_2N_2 = C_6H_4\langle{}^{C(C_6H_5)(CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2}_{CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)-CH_2}$. *B.* Aus dl-α-Isatropasäuredichlorid und p-Toluidin (STAUDINGER, RUZICKA, *A.* **380**, 296). — Krystalle (aus Aceton). F: 252°. Schwer löslich in Äther.

Chlormethantricarbonsäure-äthylester-di-p-toluidid $C_{20}H_{21}O_4N_2Cl = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO)_2CCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlormethantricarbonsäure-äthylester-dichlorid und p-Toluidin (STAUDINGER, BECKER, HIRZEL, *B.* **49**, 1984). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125°.

Äthan-tricarbonsäure-(1.1.2)-tri-p-toluidid $C_{26}H_{27}O_3N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Äthan-tricarbonsäure-(1.1.2)-triazid und p-Toluidin in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 381). — Krystalle (aus Alkohol). F: 230°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser.

Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetra-p-toluidid $C_{34}H_{34}O_4N_4 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraazid und p-Toluidin in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 368). — Nadeln (aus Alkohol). F: 236—237°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther.

Kupplungsprodukte aus p-Toluidin und Kohlensäure.

N.N-Diphenyl-N'-p-tolyl-harnstoff $C_{20}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$ *(S. 941)*. *B.* Durch Erwärmen von Diphenylcarbamidsäurechlorid und p-Toluidin in Äther im Rohr auf 70° (DEHN, PLATT, *Am. Soc.* **37**, 2127). — Nadeln (aus Äther). F: 130°. Leicht löslich in Chloroform und Äther, schwerer in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 941)*. Liefert beim Erhitzen mit Isovalerylchlorid im Rohr auf ca. 150° N.N'-Di-p-tolyl-isovaleramidin (S. 420) (DAINS, ROBERTS, BREWSTER, *Am. Soc.* **38**, 132). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff und 3-Nitro-benzoylchlorid im Rohr auf ca. 150° erhält man 3-Nitro-benzoesäure-p-toluidid und N.N'-Di-p-tolyl-3-nitro-benzamidin (S. 422) (D., R., BR.).

N-Äthoxymethyl-N'-p-tolyl-harnstoff $C_{11}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxyessigsäureazid und p-Toluidin in Äther auf dem Wasserbad (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 176). — Nadeln. F: 84° (Schwärzung). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Benzol.

N-[3-Nitro-hippenyl]-N'-p-tolyl-harnstoff $C_{16}H_{16}O_4N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-hippursäureazid und p-Toluidin in siedendem Benzol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 494). — Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Aceton, etwas leichter in Eisessig.

Allophansäure-p-toluidid, ω-p-Tolyl-biuret $C_9H_{11}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 942)*. *B.* Aus Oxamidsäureazid und p-Toluidin in kaltem Aceton (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 429). Aus dem Kaliumsalz des N-p-Tolyl-N'-cyan-harnstoffs durch Erwärmen mit Wasserstoffperoxyd und einigen Tropfen konz. Kalilauge oder durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 50° (BÖESEKEN, *R.* **29**, 291). — Nadeln (aus Wasser). F: 191° (C.), 188° (B.).

N-p-Tolyl-N'-cyan-harnstoff $C_9H_9ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CN$. Zur Konstitution vgl. BÖESEKEN, *R.* **29**, 278. — *B.* Durch Erhitzen von 5-p-Toluidino-3-p-toluyl-1.2.4-oxdiazol (Syst. No. 4565) mit Kalilauge und Einw. von Salzsäure auf das entstandene Kaliumsalz in wäßr. Aceton (B., *R.* **16**, 345). — Nadeln. F: 138°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther, schwer in Eisessig. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder verd. Säuren in p-Toluidin, Cyanamid und Kohlendioxyd. Das Kaliumsalz liefert beim Erwärmen mit Wasserstoffperoxyd und einigen Tropfen konz. Kalilauge oder beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 50° ω-p-Tolyl-biuret (B., *R.* **29**, 291). — $KC_9H_8ON_3$. Blättchen (aus verd. Alkohol). — $AgC_9H_8ON_3 + NH_3$. Krystalle.

N-[β-(ω-p-Tolyl-ureido)-β-(ω-hippenyl-ureido)-äthyl]-N'-p-tolyl-harnstoff $C_{27}H_{31}O_4N_7 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Hippenylureidobernsteinsäurediazid und p-Toluidin in siedendem Chloroform (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 112). — Pulver. F: 195°. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol.

N.N'-Di-p-tolyl-N''-benzoyl-guanidin $C_{22}H_{21}ON_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C:N\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Dichlormethylen-benzamid und p-Toluidin in Benzol (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **34**, 170). — Prismen (aus Benzol). F: 190°. — $C_{22}H_{21}ON_3 + 2HCl$. Prismen (aus Benzol). F: 190—191° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol.

N-p-Tolyl-N'-carbaminyl-guanidin, [p-Tolyl-guanyl]-harnstoff, p-Tolyl-dicyandiamidin $C_9H_{12}ON_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Eindampfen der alkoh. Suspension von p-Toluoldiazodicyandiamid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CN$ (Syst. No. 2228) mit konz. Salzsäure (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 241). — Blättchen (aus Wasser). F: 143°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Benzol und Äther. — Hydrochlorid. Prismen (aus Wasser). F: 167—168°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther, Benzol und Petroläther.

(Elbs, *J. pr.* [2] 83, 10). Beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure entsteht der Salpetersäureester des Milchsäure-[2.6-dinitro-4-methyl-anilids] (S. 443).

α-Mercapto-buttersäure-p-toluidid $C_{11}H_{15}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot SH$. *B.* Aus α-Carbaminylmercapto-buttersäure-p-toluidid beim Kochen mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (Beckurts, Frerichs, *Ar.* 253, 159). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 77—78°. Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Wird durch Eisenchlorid in alkoh. Lösung zu α.α'-Dithio-dibuttersäure-di-p-toluidid oxydiert.

α-Methylmercapto-buttersäure-p-toluidid $C_{12}H_{17}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Mercapto-buttersäure-p-toluidid und Methyljodid in alkoh. Kalilauge im Rohr auf dem Wasserbad (Beckurts, Frerichs, *Ar.* 253, 162). — Krystalle. F: 89°. Löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Wasser.

α-Äthylmercapto-buttersäure-p-toluidid $C_{13}H_{19}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot C_2H_5$. Nadeln. F: 69—70° (Beckurts, Frerichs, *Ar.* 253, 164). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser.

α-Propylmercapto-buttersäure-p-toluidid $C_{14}H_{21}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Nadeln. F: 68—69° (Beckurts, Frerichs, *Ar.* 253, 165). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser.

α-Isopropylmercapto-buttersäure-p-toluidid $C_{14}H_{21}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln. F: 118° (Beckurts, Frerichs, *Ar.* 253, 167). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser.

α-Benzylmercapto-buttersäure-p-toluidid $C_{18}H_{21}ONS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 75° (Beckurts, Frerichs, *Ar.* 253, 168). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

S.S'-Äthylen-bis-[α-mercapto-buttersäure-p-toluidid] $C_{24}H_{32}O_2N_2S_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot CH_2-]_2$. Nadeln. F: 202° (Beckurts, Frerichs, *Ar.* 253, 170). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Wasser.

S.S'-Isopropyliden-bis-[α-mercapto-buttersäure-p-toluidid] $C_{25}H_{34}O_2N_2S_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S]_2C(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Mercapto-buttersäure-p-toluidid in Aceton beim Einleiten von Chlorwasserstoff (Beckurts, Frerichs, *Ar.* 253, 171). — Krystalle. F: 154—155°. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Wasser.

α-Carbomethoxymercapto-buttersäure-p-toluidid $C_{13}H_{17}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Mercapto-buttersäure-p-toluidid und Chlorameisensäuremethylester in alkoh. Kalilauge (Beckurts, Frerichs, *Ar.* 253, 173). — Nadeln. F: 74—75°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser.

α-Carbäthoxymercapto-buttersäure-p-toluidid $C_{14}H_{19}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Mercapto-buttersäure-p-toluidid und Chlorameisensäureäthylester in alkoh. Kalilauge (Beckurts, Frerichs, *Ar.* 253, 174). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 81°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser.

α-Carbaminylmercapto-buttersäure-p-toluidid $C_{12}H_{16}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus p-Toluidin, α-Brom-buttersäure und Kaliumrhodanid in siedendem Alkohol (Beckurts, Frerichs, *Ar.* 253, 157). — Nadeln. F: 144°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak in α-Mercapto-buttersäure-p-toluidid und Cyansäure.

α-Carboxymethylmercapto-buttersäure-p-toluidid $C_{13}H_{17}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von α-Mercapto-buttersäure-p-toluidid mit Chloressigsäure in alkoh. Kalilauge (Beckurts, Frerichs, *Ar.* 253, 176). — Butterartige Masse. — Bariumsalz. Gelbliche Krystallmasse (aus Alkohol).

α-Carbäthoxymethylmercapto-buttersäure-p-toluidid $C_{15}H_{21}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Chloressigsäureäthylester auf α-Mercapto-buttersäure-p-toluidid in alkoh. Kalilauge (Beckurts, Frerichs, *Ar.* 253, 177). — Nadeln. F: 47—48°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser.

α-Carbaminylmethylmercapto-buttersäure-p-toluidid $C_{13}H_{18}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Mercapto-buttersäure-p-toluidid und Chloressigsäureamid in alkoh. Kalilauge (Beckurts, Frerichs, *Ar.* 253, 179). — Krystallmasse. F: 139—140°. Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther.

α-[Anilinoformyl-methylmercapto]-buttersäure-p-toluidid $C_{19}H_{22}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Mercapto-buttersäure-p-toluidid und Chloressigsäureanilid in alkoh. Kalilauge (Beckurts, Frerichs, *Ar.* 253, 180). — Krystalle. F: 135—136°. Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

α.α'-Dithio-dibuttersäure-di-p-toluidid $C_{22}H_{28}O_2N_2S_2$ = [$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot S-]_2$. *B.* Durch Oxydation von α-Mercapto-buttersäure-p-toluidid mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 161). — Krystalle. F: 148—149°. Löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Wasser.

α-Äthoxy-n-valeriansäure-p-toluidid $C_{14}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Äthoxy-n-valeriansäurechlorid und p-Toluidin (BLAISE, PICARD, *C. r.* **152**, 961; *Bl.* [4] **11**, 546). — $Kp_{11,5}$: 184°.

α-Äthoxy-n-capronsäure-p-toluidid $C_{15}H_{23}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Äthoxy-n-capronsäurechlorid und p-Toluidin in Äther (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] **26**, 284). — Krystalle. F: 34°. Kp_9: 185°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Methyl-n-hexyl-glykolsäure-p-toluidid $C_{16}H_{25}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)(OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. F: 99° (MAEHLMANN, *C.* **1915** II, 1178).

Methyl-n-heptyl-glykolsäure-p-toluidid $C_{17}H_{27}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)(OH) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. Blättchen. F: 101° (MAEHLMANN, *C.* **1915** II, 1178).

Methyl-n-nonyl-glykolsäure-p-toluidid $C_{19}H_{31}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)(OH)[CH_2]_8 \cdot CH_3$. Blättchen. F: 85° (MAEHLMANN, *C.* **1915** II, 1178).

Salicoylsalicylsäure-p-toluidid $C_{21}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. ANSCHÜTZ, RIEPENKRÖGER, *A.* **439**, 4. — *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen α-Disalicylid (Syst. No. 2767) und p-Toluidin in Chloroform im Rohr auf 100° (A., *B.* **52**, 1891). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159° (A., R., *A.* **439**, 5 Anm. 1).

4-Oxy-benzoesäure-p-toluidid $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Anissäure oder Anissäuremethylester mit salzsaurem p-Toluidin auf 240° (KLEMENC, *B.* **49**, 1373). — Nadeln (aus Wasser). F: 207—209°. Unlöslich in Äther und Benzol, sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Löst sich in Kalilauge.

β-Acetoxy-α.α-dimethyl-β-phenyl-propionsäure-p-toluidid, β-Acetoxy-β-phenyl-pivalinsäure-p-toluidid $C_{20}H_{23}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Acetoxy-β-phenyl-pivalinsäurechlorid und p-Toluidin in Äther (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **23**, 534). — Krystalle (aus Aceton). F: 191—192°. Leicht löslich in Aceton, schwer in absol. Alkohol und Äther.

[3-Oxy-naphthoesäure-(2)]-p-toluidid $C_{18}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Phosphortrichlorid oder Thionylchlorid auf 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und p-Toluidin in einem indifferenten Lösungsmittel (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 293897; *C.* **1916** II, 617; *Frdl.* **12**, 912) oder durch Einw. von Phosphortrichlorid auf 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und überschüssiges p-Toluidin bei 90—120° (Höchster Farbw., D. R. P. 294799; *C.* **1916** II, 1095; *Frdl.* **13**, 293). Durch Kochen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Formyl-p-toluidin und Naphthalin (Höchster Farbw., D. R. P. 289027; *C.* **1916** I, 124; *Frdl.* **12**, 184). — Nadeln (aus Solventnaphtha). F: 221—222° (Ch. F. Gr.-E.; H. F.). In der Hitze löslich in Eisessig, Chlorbenzol, Xylol und Solventnaphtha, schwer löslich in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff; löst sich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe (Ch. F. Gr.-E.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Ch. F. Gr.-E., D. R. P. 256999; *C.* **1913** I, 1077; *Frdl.* **11**, 462.

Benzilsäure-p-toluidid $C_{21}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Durch Kochen von α-p-Toluidino-diphenylessigsäure-p-toluidid mit konz. Salzsäure (KLINGER, *A.* **389**, 261). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 189—190°. Leicht löslich in Benzol.

In saurer Lösung rechtsdrehende p-Toluidino-bernsteinsäure, N-p-Tolyl-asparaginsäure $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das p-Toluidinsalz entsteht unter partieller Racemisierung aus l-Brombernsteinsäure und überschüssigem p-Toluidin in Wasser; man setzt das p-Toluidinsalz mit Bleiacetat um und behandelt das entstandene Bleisalz mit Schwefelwasserstoff (LUTZ, *Ж.* **41**, 1568; *C.* **1910** I, 909). — F: 118°. $[\alpha]_D$: +10,67° (in ca. 0,5 n-H_2SO_4; c = 1,5). — $Ag_2C_{11}H_{11}O_4N$. — p-Toluidinsalz $C_{11}H_{13}O_4N + C_7H_9N$. Optisch nicht einheitlich. F: 160—163°.

[d-Weinsäure]-di-p-toluidid $C_{18}H_{20}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 968)*. *B.* Aus Weinsäurediazid und p-Toluidin in Äther bei längerem Erwärmen (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 221). — F: 264°.

Citronensäure-tri-p-toluidid $C_{27}H_{29}O_4N_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 968)*. *B.* Aus Citronensäuretriazid und p-Toluidin in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 249). — F: 189°.

Kupplungsprodukte aus p-Toluidin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-carbonsäuren, Oxy-oxo-carbonsäuren und Oxy-sulfonsäuren.

Oximinoessigsäure-p-toluidid $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von p-Toluidin und Chloralhydrat mit einer schwefelsauren Lösung von Hydroxylaminsulfat (SANDMEYER, *Helv.* 2, 239; GEIGY A.-G., D. R. P. 313725; *C.* 1919 IV, 665; *Frdl.* 13, 448). — F: 162°. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 60—75° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser 5-Methyl-isatin.

Acetessigsäure-p-toluidid $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 970).* Prismen (aus Essigester). F: 94—95° (EWINS, KING, *Soc.* 103, 110), 89° (DAINS, HARGER, *Am. Soc.* 40, 563). — Liefert mit N.N'-Diphenyl-formamidin α-Anilinomethylen-acetessigsäure-p-toluidid (s. u.).

α-p-Tolylimino-phenylessigsäurenitril $C_{15}H_{12}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(CN)\cdot C_6H_5$ *(S. 970).* *B.* Durch Einw. von Kaliumcyanid in wäßr. Lösung auf Benzoesäure-p-tolylimid-chlorid in Äther (MUMM, VOLQUARTZ, HESSE, *B.* 47, 754). — F: 92°.

3-p-Tolyliminomethyl-benzoesäure, Isophthalaldehydsäure-p-tolylimid $C_{15}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Krystalle. F: 165° (SIMONIS, *B.* 45, 1586).

4-p-Tolyliminomethyl-benzoesäure, Terephthalaldehydsäure-p-tolylimid $C_{15}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Gelbliche Blättchen. Erweicht bei 237°; F: 261—263° (SIMONIS, *B.* 45, 1590). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe. — $AgC_{15}H_{12}O_2N$. Flockig.

α-Phenyliminomethyl-acetessigsäure-p-toluidid bezw. α-Anilinomethylen-acetessigsäure-p-toluidid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(CO\cdot CH_3):CH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Acetessigsäure-p-toluidid mit N.N'-Diphenyl-formamidin (DAINS, HARGER, *Am. Soc.* 40, 564). — Krystalle (aus Alkohol). F: 162°. — Gibt mit Hydrazin in siedendem Alkohol 3-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-p-toluidid (Syst. No. 3643).

α-[4-Brom-phenyliminomethyl]-acetessigsäure-p-toluidid bezw. α-[4-Brom-anilinomethylen]-acetessigsäure-p-toluidid $C_{18}H_{17}O_2N_2Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH:N\cdot C_6H_4Br$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(CO\cdot CH_3):CH\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Erhitzen von Acetessigsäure-p-toluidid mit N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-formamidin in Kerosin auf 120° (DAINS, HARGER, *Am. Soc.* 40, 563). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 162°. — Gibt mit Hydrazin in siedendem Alkohol 3-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-p-toluidid (Syst. No. 3643).

α-p-Tolyliminomethyl-acetessigsäure-p-toluidid bezw. α-p-Toluidinomethylen-acetessigsäure-p-toluidid $C_{19}H_{20}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(CO\cdot CH_3):CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 971).* Liefert beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Pyridin in Alkohol 5-Methyl-isoxazol-carbonsäure-(4)-p-toluidid (Syst. No. 4305) (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* 35, 968).

α.α-Di-p-toluidino-benzoylessigsäuremethylester (?) $C_{24}H_{24}O_3N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (?). *B.* Aus Benzoylglyoxylsäuremethylester und 2 Mol p-Toluidin in siedendem Methanol (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] 13, 472). — Citronengelbe Krystalle. F: 115° bis 116°.

α-p-Tolyliminomethyl-benzoylessigsäureäthylester bezw. α-p-Toluidinomethylen-benzoylessigsäureäthylester $C_{19}H_{19}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Di-p-tolyl-formamidin mit Benzoylessigsäureäthylester auf 160°, neben α-p-Toluidinomethylen-benzoylessigsäure-p-toluidid (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* 35, 967). — Gelbe Blättchen (aus Gasolin). F: 98°.

α-p-Tolyliminomethyl-benzoylessigsäure-p-toluidid bezw. α-p-Toluidinomethylen-benzoylessigsäure-p-toluidid $C_{24}H_{22}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Di-p-tolyl-formamidin mit Benzoylessigsäureäthylester auf 160°, neben α-p-Toluidinomethylen-benzoylessigsäureäthylester (RÜGGEBERG, Dissertation [Freiburg i. B. 1904], S. 18; vgl. DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* 35, 967). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 208° (R.). — Liefert beim Kochen mit Hydroxylamin und Pyridin in Alkohol 5-Phenyl-isoxazol-carbonsäure-(4)-p-toluidid (D., G.).

β-Oxo-α-oximino-β-p-tolyl-propionsäure-p-toluidid-oxim, p-Toluidino-p-toluylglyoxim $C_{17}H_{17}O_3N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. BÖESEKEN, *R.* 29, 277. — *B.* Bei der Einw. von p-Toluidin auf Di-p-toluyl-

furoxan (Syst. No. 4570) in siedendem Äther (B., *R.* **16**, 323). Beim Kochen von 4-Nitroso-3-p-toluidino-5-p-tolyl-isoxazol (Syst. No. 4298) mit Kalilauge (B., *R.* **16**, 337; vgl. WIELAND, GMELIN, *A.* **375**, 299). — Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton (B.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung (B.). Geht durch Spuren von Säure leicht in 4-Nitroso-3-p-toluidino-5-p-tolyl-isoxazol über (B., *R.* **16**, 324; vgl. W., G.). — Gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung (B.).

Oxy-p-toluidino-malonsäurediäthylester, p-Toluidino-tartronsäurediäthylester $C_{14}H_{19}O_5N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus annähernd äquimolekularen Mengen p-Toluidin und Mesoxalsäurediäthylester in trocknem Äther bei —13° (CURTISS, HILL, LEWIS, *Am. Soc.* **33**, 401) oder in kalter Essigsäure (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 19). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95° (C., H., L.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin (C., H., L.). — Wird beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd auf 150° nicht verändert (C., H., L.). Bei der Einw. von Phosphorpentoxyd in Äther entsteht ein grünliches Öl, das an der Luft wieder in p-Toluidino-tartronsäurediäthylester übergeht (C., H., L.). Beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid entsteht ein gelbes Produkt, das an der Luft weiß wird und Gas entwickelt und mit Kaliumcarbonat-Lösung p-Toluidin gibt (C., H., L.). Beim Kochen mit Essigsäure entsteht 5-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester (M.).

Acetylderivat $C_{16}H_{21}O_6N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Toluidino-tartronsäurediäthylester und Acetanhydrid (CURTISS, HILL, LEWIS, *Am. Soc.* **33**, 403). — Nadeln (aus Benzol). F: 150°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und heißem Alkohol, schwer in Ligroin.

Diazomalonsäure-äthylester-p-toluidid $C_{12}H_{13}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:N\vdots N) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ [1]). Zur Konstitution vgl. DIMROTH, *A.* **373**, 342. — *B.* Aus Diazomalonsäureäthylester-chlorid und p-Toluidin in Äther (STAUDINGER, BECKER, HIRZEL, *B.* **49**, 1983). Durch Umsetzen von 4-Azido-toluol und Natrium-malonester in alkoh. Lösung, Behandeln des entstandenen Natriumsalzes des 5-Oxy-1-p-tolyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylesters (Syst. No. 3939) mit Salzsäure und Schmelzen des Reaktionsproduktes unter Wasser (D., *A.* **338**, 154). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 98—99° (D.), 95—96° (ST., B., H.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Chloroform, Äther und Benzol (D.). Unlöslich in kalter verdünnter Sodalösung und Natronlauge (D.). — Verpufft beim Erhitzen im Glührohr (ST., B., H.). Geht beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung in 5-Oxy-1-p-tolyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester über (D.). Gleichgewicht und Geschwindigkeit der Reaktion Diazomalonsäure-äthylester-p-toluidid $\rightleftharpoons$ 5-Oxy-1-p-tolyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-äthylester in verschiedenen Lösungsmitteln: D., *A.* **338**, 177; **373**, 349.

p-Tolyliminomethyl-malonsäuredinitril bezw. **p-Toluidinomethylen-malonsäuredinitril** $C_{11}H_9N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH(CN)_2$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH:C(CN)_2$. *B.* Aus Äthoxymethylenmalonsäuredinitril und p-Toluidin in Äther (PASSALACQUA, *G.* **43** II, 568). — Nadeln (aus Methanol). Bräunt sich bei 260°, ohne zu schmelzen. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Wasser.

Acetylmalonsäure-p-toluidid-nitril, Acetylcyanessigsäure-p-toluidid $C_{12}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Natrium-cyanessigsäure-p-toluidid und Acetylchlorid (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 969). Durch Einw. von Alkali auf 5-Methyl-isoxazol-carbonsäure-(4)-p-toluidid (D., G.). — Nadeln. F: 176°. Schwer löslich in Alkohol.

Acetylmalonsäure-äthylester-thio-p-toluidid $C_{14}H_{17}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von p-Tolylsenföl auf Natrium-acetessigester in trocknem Äther und Behandlung des Reaktionsproduktes mit verd. Säure (WORRALL, *Am. Soc.* **40**, 420). — Fast farblose Täfelchen (aus Alkohol). F: 81°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol; die alkoh. Lösung ist gelb. Löst sich leicht in Natronlauge und Ammoniak. — Liefert bei der Einw. von warmer Natronlauge Malonsäure-mono-thio-p-toluidid. — $NaC_{14}H_{16}O_3NS$. Nadeln. F: 61—62° (Zers.).

Benzoylmalonsäure-p-toluidid-nitril, Benzoylcyanessigsäure-p-toluidid $C_{17}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des Cyanessigsäure-p-toluidids (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 967).

---

[1]) Wird im *Hptw.* auf Grund der früher gebräuchlichen Formulierung $>C\langle{}^{N}_{N}$ für die Diazo-Gruppe als heterocyclische Verbindung (Syst. No. 3665) abgehandelt. Der vorliegende Artikel enthält die gesamte Literatur über Diazomalonsäure-äthylester-p-toluidid bis zum 1. I. 1920.

Beim Behandeln von 5-Phenyl-isoxazol-carbonsäure-(4)-p-toluidid mit Alkali (D., G.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180°. Schwer löslich in Alkohol.

Oxodiazobernsteinsäure-äthylester-p-toluidid $C_{13}H_{13}O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot C(:N:N)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxodiazobernsteinsäure-äthylester-chlorid und p-Toluidin (STAUDINGER, BECKER, HIRZEL, *B.* **49**, 1993). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 163° bis 164° (Zers.). — Verpufft beim Erhitzen im Glührohr.

2.5-Bis-p-tolylimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester bezw. **2.5-Di-p-toluidino-cyclohexadien-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester** $C_{26}H_{30}O_4N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:)_2C_6H_6(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $(CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C_6H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Succinylobernsteinsäure-diäthylester (Ergw. Bd. X, S. 434) und p-Toluidin beim Kochen in Alkohol + Eisessig (LIEBERMANN, *A.* **404**, 296; vgl. a. KAUFFMANN, *B.* **48**, 1268, 1271). — Nadeln (aus Amylalkohol oder aus Benzol + Ligroin). F: 214° (L.). — Liefert bei der Oxydation mit Jod in siedender alkoholischer Lösung 2.5-Di-p-toluidino-terephthalsäurediäthylester (L.).

γ-Phenoxy-β-p-tolylimino-α-phenyl-buttersäurenitril bezw. **β-p-Toluidino-γ-phenoxy-α-phenyl-crotonsäurenitril** $C_{23}H_{20}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(CH_2\cdot O\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(CH_2\cdot O\cdot C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von γ-Phenoxy-α-phenyl-acetessigsäurenitril und p-Toluidin auf 140° (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **83**, 175). — Krystalle. F: 118°.

γ-Phenoxy-β-p-tolylimino-α-[4-chlor-phenyl]-buttersäurenitril bezw. **β-p-Toluidino-γ-phenoxy-α-[4-chlor-phenyl]-crotonsäurenitril** $C_{23}H_{19}ON_2Cl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:C(CH_2\cdot O\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_4Cl)\cdot CN$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(CH_2\cdot O\cdot C_6H_5):C(C_6H_4Cl)\cdot CN$. Täfelchen (aus Alkohol). F: 135° (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **83**, 180).

α.α-Di-p-toluidino-anisoylessigsäuremethylester (?) $C_{25}H_{26}O_4N_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C(CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (?). *B.* Aus 1 Mol Anisoylglyoxylsäuremethylester und 2 Mol p-Toluidin in siedendem Methanol (WAHL, DOLL, *C. r.* **155**, 51; *Bl.* [4] **13**, 473). — Gelbe Blättchen. F: 150°.

β-p-Toluidino-äthan-α-sulfonsäure, N-p-Tolyl-taurin $C_9H_{13}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$ *(S. 974)*. — $Ba(C_9H_{12}O_3NS)_2+H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (KUČERA, *M.* **35**, 156).

Kupplungsprodukte aus p-Toluidin und acyclischen Oxo- und Carboxy-aminen.

β-p-Toluidino-butyraldehyd-p-tolylimid bezw. **α.γ-Di-p-toluidino-α-butylen, dimeres Äthyliden-p-toluidin** $C_{18}H_{22}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 978)*. *B.* {Aus Acetaldehyd ... (WORMSER, Dissertation [Basel 1895], S. 26)}; EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1383). — F: 114—116°.

1-[Methyl-p-toluidino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-p-tolylimid-hydroxymethylat $C_{21}H_{26}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)(OH):CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. — **Bromid** $C_{21}H_{25}N_2\cdot Br$. *B.* Aus 2 Mol Methyl-p-toluidin und je 1 Mol Bromcyan und Pyridin in Alkohol + Äther (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 372). Rote Nadeln mit 1 $C_2H_5\cdot OH$ (aus Aceton). F: 140°. Absorptionsspektrum alkoh. Lösungen: KÖ., BE., *J. pr.* [2] **85**; 357. Färbt tannierte Baumwolle orangefarben.

1-[Äthyl-p-toluidino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-p-tolylimid-hydroxyäthylat $C_{23}H_{30}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)(OH):CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. — **Bromid** $C_{23}H_{29}N_2\cdot Br$. *B.* Aus 2 Mol Äthyl-p-toluidin und je 1 Mol Bromcyan und Pyridin in Alkohol + Äther (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 374). Rote Blättchen (aus Aceton). F: 112°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und siedendem Aceton. Absorptionsspektrum alkoh. Lösungen: KÖ., BE., *J. pr.* [2] **85**, 357. Färbt tannierte Baumwolle orangegelb.

4-Brom-benzaminoessigsäure-p-toluidid, 4-Brom-hippursäure-p-toluidid $C_{16}H_{15}O_2N_2Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-hippursäureazid und p-Toluidin in kaltem trocknem Benzol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 506). — Blättchen (aus Alkohol). F: 220°.

3-Nitro-benzaminoessigsäure-p-toluidid, 3-Nitro-hippursäure-p-toluidid $C_{16}H_{15}O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Nitrohippursäure oder 3-Nitro-hippursäureazid mit p-Toluidin oder durch Behandeln von 3-Nitrohippursäureazid und p-Toluidin in trocknem Benzol bei Zimmertemperatur (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 494). — Krystalle (aus Alkohol). F: 206°.

Kupplungsprodukte aus p-Toluidin und anorganischen Säuren.

Benzolsulfonsäure-p-toluidid $C_{13}H_{13}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 981).* Monoklin prismatisch (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2002; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 79).

4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-p-toluidid $C_{13}H_{12}O_2NClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und p-Toluidin in Gegenwart von Pyridin in Äther (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1823). — Trikline Krystalle (MUMMERY, *C.* **1914** II, 1188). F: 88° (B., CH.). Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig (B., CH.).

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-p-toluidid $C_{13}H_{12}O_2NBrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$. Prismen. F: 99° (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1823). Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig.

6-Chlor-3-brom-benzol-sulfonsäure-(1)-p-toluidid $C_{13}H_{11}O_2NClBrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3ClBr$. Krystalle (aus Aceton). Monoklin prismatisch (COLGATE, RODD, *Soc.* **97**, 1596; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 83). F: 157° (C., R.).

2.5-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1)-p-toluidid $C_{13}H_{11}O_2NBr_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3Br_2$. Krystalle (aus Aceton). Monoklin prismatisch (COLGATE, RODD, *Soc.* **97**, 1599; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 83). F: 151° (C., R.).

4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-p-toluidid $C_{13}H_{12}O_2NIS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4I$. Prismen. F: 135° (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1823). Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-p-toluidid $C_{13}H_{12}O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ *(S. 981).* *B.* Aus 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und p-Toluidin in Gegenwart von Natriumacetat auf dem Wasserbad (WITT, TRUTTWIN, *B.* **47**, 2792). — F: 130,5° (korr.). Löst sich in wäßr. Alkalien mit orangeroter Farbe.

p-Toluolsulfonsäure-p-toluidid $C_{14}H_{15}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 981).* *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und p-Toluidin in Gegenwart von Natriumacetat in heißem Alkohol (REVERDIN, DE LUC, *B.* **43**, 3463). Aus p-Toluolsulfochlorid und p-Toluidin in Diäthylanilin (ULLMANN, GROSS, *B.* **43**, 2696). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 118° (R., DE L.), 118—119° (WITT, UERMÉNYI, *B.* **46**, 301). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure p-Toluolsulfonsäure-[2-nitro-4-methyl-anilid] (AGFA, D. R. P. 164130; *C.* **1905** II, 1476; *Frdl.* **8**, 107; U., G.), beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,18) oder beim Erwärmen mit Salpetersäure und Eisessig auf 70° p-Toluolsulfonsäure-[2.6-dinitro-4-methyl-anilid] (U., G.; R., DE L., *B.* **43**, 3463; *C. r.* **151**, 985). Beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,51) und konz. Schwefelsäure bei 0° erhält man x-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-[2.6-dinitro-4-methyl-anilid] (U., G.). p-Toluolsulfonsäure-p-toluidid liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (W., UE.). Kühlt man die bei 55° bereitete Lösung von p-Toluolsulfonsäure-p-toluidid in konz. Schwefelsäure schnell ab, so erhält man nach einigen Tagen geringe Mengen 6-Amino-3.4'-dimethyl-diphenylsulfon (HALBERKANN, *B.* **54**, 1837). p-Toluolsulfonsäure-p-toluidid wird durch 5 Min. langes Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,72) auf 150° in p-Toluidin und p-Toluolsulfonsäure gespalten (W., UE.; vgl. dazu H.).

m-Xylol-sulfonsäure-(5)-p-toluidid $C_{15}H_{17}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. Monoklin-prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 121—122° (ARMSTRONG, WILSON, *Chem. N.* **83**, 46).

3-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-p-toluidid $C_{15}H_{16}O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid und p-Toluidin in Tetrachlorkohlenstoff (HUSTON, *Am. Soc.* **37**, 2121). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158,5—159° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwerer in Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser.

5-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-p-toluidid $C_{15}H_{16}O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid und p-Toluidin in Tetrachlorkohlenstoff (HUSTON, *Am. Soc.* **37**, 2122). — Tafeln (aus Alkohol). F: 143,5—144,5° (korr.).

6-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-p-toluidid $C_{15}H_{16}O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2)-chlorid und p-Toluidin in Tetrachlorkohlenstoff (HUSTON, *Am. Soc.* **37**, 2120). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 135° bis 136° (korr.).

1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(2)-p-toluidid, Phenol-sulfonsäure-(2)-p-toluidid $C_{13}H_{13}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 1-Acetoxy-benzol-sulfonsäure-(2)-p-toluidid mit Alkohol (ANSCHÜTZ, *A.* **415**, 69). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 124—125°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

1-Acetoxy-benzol-sulfonsäure-(2)-p-toluidid $C_{15}H_{15}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Acetoxy-benzol-sulfonsäure-(2)-chlorid und p-Toluidin in Äther (ANSCHÜTZ, *A.* 415, 71). — Blättchen (aus Essigester + Petroläther). F: 116—117°.

1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(4)-p-toluidid, Phenol-sulfonsäure-(4)-p-toluidid $C_{13}H_{13}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 1-Acetoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-p-toluidid mit Alkohol (ANSCHÜTZ, MOLINEUS, *A.* 415, 59). — Rötliche Krystalle (aus Benzol). F: 151—152°. Fast unlöslich in Äther, ziemlich schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol.

1-Acetoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-p-toluidid $C_{15}H_{15}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Acetoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid und p-Toluidin in Äther (ANSCHÜTZ, MOLINEUS, *A.* 415, 57). — Krystalle (aus Benzol). F: 98—99°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

1-Acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(2)-p-toluidid $C_{19}H_{17}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(2)-chlorid und p-Toluidin in Benzol (ANSCHÜTZ, *A.* 415, 93). — F: 135,5°.

Diphenyl-disulfonsäure-(2.2')-di-p-toluidid $C_{26}H_{24}O_4N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenyl-disulfonsäure-(2.2')-dichlorid und p-Toluidin in Gegenwart von Natriumacetat (WITT, TRUTTWIN, *B.* 47, 2795). — Amorphes Pulver. Schmilzt unscharf bei ca. 87°. — **Kaliumsalz.** Krystalle.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[methyl-p-toluidid] $C_{14}H_{14}O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-p-toluidid und Dimethylsulfat in Natronlauge auf dem Wasserbad (WITT, TRUTTWIN, *B.* 47, 2792). — Krystalle (aus Alkohol). F: 104°. — Geht bei der Einw. von Schwefelsäuremonohydrat in der Kälte oder von konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad in [3-Nitro-phenyl]-[6-methylamino-3-methyl-phenyl]-sulfon über.

Diphenyl-disulfonsäure-(2.2')-bis-[methyl-p-toluidid] $C_{28}H_{28}O_4N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenyl-disulfonsäure-(2.2')-di-p-toluidid und Dimethylsulfat in acetonhaltiger, alkalischer Lösung (WITT, TRUTTWIN, *B.* 47, 2795). — Krystalle (aus Benzin). F: 145,5°. — Gibt mit 66%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad [6-Methylamino-3-methyl-phenyl]-o-diphenylyl-sulfon(?).

p-Toluolsulfonsäure-[äthyl-p-toluidid] $C_{16}H_{19}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 982)*. *B.* Aus p-Toluolsulfochlorid und Äthyl-p-toluidin in Gegenwart von Natriumacetat auf dem Wasserbad (WITT, UERMÉNYI, *B.* 46, 304). — Nadeln (aus Alkohol). F: 71—72° (W., U.), 51—52° (HALBERKANN, *B.* 54, 1835, 1840). — Geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure oder Schwefelsäuremonohydrat auf dem Wasserbad in 6-Äthylamino-3.4'-dimethyl-diphenylsulfon über; bei kurzem Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,72) auf 140° findet außer der Umlagerung auch Verseifung statt (W., UE.).

N-Acetyl-[p-toluolsulfonsäure-p-toluidid], p-Toluolsulfonsäure-[acet-p-toluidid] $C_{16}H_{17}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-p-toluidid und Acetanhydrid (REVERDIN, DE LUC, *B.* 43, 3463; WITT, UERMÉNYI, *B.* 46, 302). — Prismen (aus Alkohol). F: 133,5° (W., UE.), 134° (R., DE L.). Unlöslich in Wasser, löslich in Essigsäure und heißem Alkohol (R., DE L.). — Gibt mit Salpetersäure bei 40° x-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-[3-nitro-4-methyl-acetanilid] (R., DE L., *B.* 43, 3464; *C. r.* 151, 985). Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3), p-Toluolsulfonsäure und Essigsäure (W., UE.). Beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,72) auf 150° erhält man p-Toluolsulfonsäure, p-Toluidin und Essigsäure (W., UE.).

4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-[N-chlor-p-toluidid] $C_{13}H_{11}O_2NCl_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Einw. von unterchloriger Säure auf 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-p-toluidid in Chloroform (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* 107, 1823). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 110° (Zers.).

4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-[N-chlor-p-toluidid] $C_{13}H_{11}O_2NClBrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Einw. von unterchloriger Säure auf 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-p-toluidid in Chloroform (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* 107, 1823). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 131°.

4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-[N-chlor-p-toluidid] $C_{13}H_{11}O_2NClIS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4I$. *B.* Durch Einw. von unterchloriger Säure auf 4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-p-toluidid in Chloroform (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* 107, 1823). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 137° (Zers.).

4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-[N-brom-p-toluidid] $C_{13}H_{11}O_2NClBrS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NBr \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Cl$. Gelbliche Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 91° (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* 107, 1823).

N.N'-Di-p-tolyl-sulfamid $C_{14}H_{16}O_2N_2S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2SO_2$. *B.* Durch Einw. von Sulfurylchlorid auf p-Toluidin in Chloroform (WOHL, KOCH, *B.* **43**, 3307). — Nadeln (aus Ligroin). F: 96—97°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther.

N-Nitroso-N-butyl-p-toluidin, Butyl-p-tolyl-nitrosamin $C_{11}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf Butyl-p-toluidin in Salzsäure unter Eiskühlung (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **113**, 978). — Gelbliches Öl. Mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in kalter Essigsäure oder Salzsäure Butyl-p-toluidin und andere Produkte. Gibt beim Erwärmen mit butylalkoholischer Salzsäure das Hydrochlorid des Butyl-p-toluidins. Gibt beim Nitrieren je nach den Bedingungen Butyl-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-nitrosamin oder Butyl-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-nitramin (R., H., *Soc.* **113**, 991).

N-Nitroso-p.p-ditolylamin, N-Nitroso-4.4'-dimethyl-diphenylamin, Di-p-tolylnitrosamin $C_{14}H_{14}ON_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot NO$ *(S. 983)*. *B.* Beim Einleiten von Stickoxyd in eine Lösung von Tetra-p-tolyl-hydrazin in Toluol bei 90—95° (WIELAND, *A.* **381**, 211). — Spaltet beim Kochen mit Eisessig Stickoxyd ab unter Bildung von Di-p-tolylamin und anderen Produkten (W.). Beim Kochen der Xylol-Lösung entstehen neben Di-p-tolylamin geringe Mengen von 2.6-Dimethyl-9.10-di-p-tolyl-9.10-dihydro-phenazin (W., LECHER, *A.* **392**, 164). Gibt mit Phenylmagnesiumbromid in Äther bei —15° N-Phenyl-N'.N'-di-p-tolyl-hydrazin (W., REVERDY, *B.* **48**, 1115).

β-p-Tolylnitrosamino-butyraldehyd-p-tolylimid, [γ-p-Tolylimino-α-methylpropyl]-p-tolyl-nitrosamin bezw. **α-p-Toluidino-γ-p-tolylnitrosamino-α-butylen** $C_{18}H_{21}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH{:}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3) \cdot CH{:}CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf β-p-Toluidinobutyraldehyd-p-tolylimid in verd. Schwefelsäure (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1383). — Bräunlichgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 135,7°.

N-Nitroso-N-p-tolyl-harnstoff $C_8H_9O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 984)*. Gibt mit der äquimolekularen Menge Resorcin in alkal. Lösung 4-p-Toluolazo-resorcin und cyansaures Alkali (HAAGER, *M.* **32**, 1098). Bei der Einw. von 2 Mol Anilin auf 1 Mol N-Nitroso-N-p-tolyl-harnstoff in Alkohol entstehen 4-Methyl-diazoaminobenzol und Phenylharnstoff.

Phosphorsäure-phenylester-β-naphthylester-p-toluidid $C_{23}H_{20}O_3NP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot PO(O \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Phosphorsäure-phenylester-β-naphthylester-chlorid und p-Toluidin in Benzol (KIPPING, CHALLENGER, *Soc.* **99**, 636). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 126—127°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Petroläther und Wasser. — Sehr beständig gegen Alkalien.

Phosphorsäure-phenylester-di-p-toluidid $C_{20}H_{21}O_2N_2P = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2PO \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phosphorsäure-phenylester-dichlorid und p-Toluidin in heißem Benzol (KIPPING, CHALLENGER, *Soc.* **99**, 636). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 147—148°. Leicht löslich in Essigester, ziemlich leicht in Chloroform, Alkohol und Äther, sehr wenig in Petroläther.

„Oxyphosphazo-p-toluol-p-toluidid-chlorid" $C_{21}H_{22}O_2N_3ClP_2 =$ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot PO{<}{N(C_6H_4 \cdot CH_3) \atop N(C_6H_4 \cdot CH_3)}{>}POCl$. *B.* Beim Erhitzen von 30 g p-Toluidin-hydrochlorid mit 38 g Phosphoroxychlorid in Gegenwart von Xylol zuerst auf 100°, dann allmählich steigend auf 180° und schließlich 24 Stdn. auf 230° (MICHAELIS, *A.* **407**, 314). — Nadeln (aus Benzol). F: 336°. Löslich in Alkohol und Benzol.

Dimeres Phosphorsäure-methylanilid-p-tolylimid, dimeres N-Methyl-N-phenyl-N'-p-tolyl-phosphorsäure-amidin, dimeres „Oxyphosphazo-p-toluol-methylanilid" $C_{28}H_{30}O_2N_4P_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{<}{PO[N(CH_3) \cdot C_6H_5] \atop PO[N(CH_3) \cdot C_6H_5]}{>}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Eisessig bestimmt (MICHAELIS, *A.* **407**, 316). — *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Phosphorsäure-dichlorid-methylanilid und p-Toluidin-hydrochlorid in Gegenwart von Xylol zuerst auf 100°, schließlich auf 180° (M.). — Blättchen. F: 251°.

Substitutionsprodukte des p-Toluidins.

2-Chlor-4-amino-toluol, 3-Chlor-4-methyl-anilin C_7H_8NCl, s. nebenstehende Formel *(S. 988)*. *B.* Aus 2-Chlor-4-nitro-toluol durch Reduktion mit alkoh. Natriumdisulfid-Lösung (BLANKSMA, *C.* **1910 I**, 260) oder mit Eisenpulver und Schwefelsäure bei 50—70° (WIBAUT, *R.* **32**, 248). — F: 23° (BL.), 23,1° (W.). Kp_{758}: 231° (BL.).

CH_3 / Cl / NH_2 (Benzolring-Formel)

2-Chlor-4-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 989)*. *B.* Aus 2-Chlor-4-amino-toluol durch Einw. von Acetanhydrid in Benzol (WIBAUT, *R.* **32**, 249). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 105° (W.), 104° (BLANKSMA, *C.* **1910 I**, 261; KUNCKELL, LILLIG, *J. pr.* [2] **86**, 517). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Essigester, schwer in Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser (K., L.). — Liefert beim Behandeln mit Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure 6-Chlor-4-acetamino-3-chloracetyl-toluol (K., L.).

2-Chlor-4-benzamino-toluol $C_{14}H_{12}ONCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Chlor-4-amino-toluol und Benzoylchlorid (WIBAUT, *R.* **32**, 249). — Nadeln. F: 122°.

Oximinoessigsäure-[3-chlor-4-methyl-anilid] $C_9H_9O_2N_2Cl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 2-Chlor-4-amino-toluol beim Erhitzen mit Chloralhydrat und Hydroxylaminsulfat in schwefelsaurer Lösung (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 239). — F: 177°. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 80—95° und folgenden Eintragen in Wasser 4-Chlor-5-methyl-isatin und 6-Chlor-5-methyl-isatin.

3-Chlor-4-amino-toluol, 2-Chlor-4-methyl-anilin C_7H_8NCl, s. nebenstehende Formel *(S. 989)*. *B.* Aus 3-Chlor-4-nitro-toluol durch Reduktion mit Eisenpulver in schwefelsaurer Lösung (WIBAUT, *R.* **32**, 296). — Kp_{10}: 110° (COHEN, MURRAY, *Soc.* **107**, 849).

CH_3 · Cl · NH_2 (Benzolring)

3-Chlor-4-[2-chlor-benzalamino]-toluol $C_{14}H_{11}NCl_2 = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot N:CH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 2-Chlor-benzaldehyd und 2-Chlor-4-methyl-anilin auf dem Wasserbad (MAYER, LEVIS, *B.* **52**, 1648). — Krystalle (aus Alkohol). F: 68—70°.

3-Chlor-4-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 989)*. *B.* {Durch Einleiten von 1 Mol.-Gew. Chlor ..... CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **77**, 792}; BODINUS, *Ch. Z.* **40**, 326). {Durch Chlorieren .... (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 2506}; COHEN, MURRAY, *Soc.* **107**, 849). Aus 3-Chlor-4-amino-toluol und Acetanhydrid in siedendem Benzol (WIBAUT, *R.* **32**, 296). — F: 115° (W.), 116° (B.). — Liefert bei Einw. von Chloracetylchlorid 5-Chlor-4-acetamino-2(?)-chloracetyl-toluol (B.).

Oximino-essigsäure-[2-chlor-4-methyl-anilid] $C_9H_9O_2N_2Cl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 3-Chlor-4-amino-toluol beim Erhitzen mit Chloralhydrat und Hydroxylaminsulfat in schwefelsaurer Lösung (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 239). — F: 188°. — Überführung in das entsprechende Isatin: S.

1¹-Chlor-4-dimethylamino-toluol, 4-Dimethylamino-benzylchlorid $C_9H_{12}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzylalkohol (aus Dimethylanilin und Formaldehyd; vgl. dazu CLEMO, SMITH, *Soc.* **1928**, 2423) mit konz. Salzsäure auf 100° (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2992). — $2C_9H_{12}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelb. F: 187°. Sehr leicht löslich in Wasser.

CH_2Cl · $N(CH_3)_2$ (Benzolring)

2-Brom-4-amino-toluol, 3-Brom-4-methyl-anilin $C_7H_8NBr = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot NH_2$ *(S. 991)*. *B.* Aus 2-Brom-4-nitro-toluol durch Behandeln mit alkoh. Natriumdisulfid-Lösung (BLANKSMA, *C.* **1910 I**, 260).

2-Brom-4-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONBr = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalle (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 113° (BLANKSMA, *C.* **1910 I**, 260). — Gibt bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,45) 6-Brom-3-nitro-4-acetamino-toluol (BL., *C.* **1913 I**, 393).

3-Brom-4-amino-toluol, 2-Brom-4-methyl-anilin C_7H_8NBr, s. nebenstehende Formel *(S. 991)*. *B.* Das Hydrobromid bildet sich bei Einw. von Alkohol auf das Dibromid des Benzal-p-toluidins (S. 416) (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1432). — *Darst.* Man kocht 214 g p-Toluidin des Handels 2 Stunden mit 800 cm³ Eisessig, versetzt das Reaktionsgemisch bei 50—55° mit 325 g Brom unter Rühren und trägt es dann in eine wäßr. Lösung von $NaHSO_3$ ein, worauf sich 3-Brom-4-acetamino-toluol ausscheidet; dieses verseift man durch Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure und setzt aus dem erhaltenen Hydrochlorid durch Natronlauge die Base in Freiheit; Ausbeute an Rohprodukt 225—250 g (Organic Syntheses Coll. Vol. **1** [New York 1932], S. 106). — F: 16—18°; Kp_{20}: 120—122°; Kp_2: 92—94° (Org. Synth.). — Liefert beim Bromieren 3.5-Dibrom-4-amino-toluol (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 516). Bei Einw. von Acetaldehyd auf 3-Brom-4-amino-toluol in salzsaurer Lösung erhält man 8-Brom-4-oxy-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin; daneben bildet sich β-[2-Brom-4-methyl-anilino]-butyraldehyd-[2-brom-4-methyl-anil] (S. 437) (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1387).

CH_3 · Br · NH_2 (Benzolring)

3-Brom-4-acetamino-toluol $C_9H_{10}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 991)*. *B.* {Beim Bromieren .... CLAUS, STEINBERG, *B.* **16**, 913 Anm.}; Organic Syntheses Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 106; COHEN, MURRAY, *Soc.* **107**, 848). — Liefert beim Erwärmen mit Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 3(oder 5)-Brom-4-acetamino-2-chloracetyl-toluol (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 1215).

Propionsäure-[2-brom-4-methyl-anilid] $C_{10}H_{12}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Brom-4-amino-toluol mit Propionylchlorid (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222). — F: 111°.

Buttersäure-[2-brom-4-methyl-anilid] $C_{11}H_{14}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. F: 90° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

n-Valeriansäure-[2-brom-4-methyl-anilid] $C_{12}H_{16}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. F: 100° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

n-Capronsäure-[2-brom-4-methyl-anilid] $C_{13}H_{18}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. F: 84° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Önanthsäure-[2-brom-4-methyl-anilid] $C_{14}H_{20}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. F: 90° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Caprylsäure-[2-brom-4-methyl-anilid] $C_{15}H_{22}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. F: 78° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Pelargonsäure-[2-brom-4-methyl-anilid] $C_{16}H_{24}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. F: 86° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Caprinsäure-[2-brom-4-methyl-anilid] $C_{17}H_{26}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. F: 82° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Undecylsäure-[2-brom-4-methyl-anilid] $C_{18}H_{28}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$. F: 91° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Laurinsäure-[2-brom-4-methyl-anilid] $C_{19}H_{30}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. F: 85° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Tridecylsäure-[2-brom-4-methyl-anilid] $C_{20}H_{32}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$. F: 95° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Myristinsäure-[2-brom-4-methyl-anilid] $C_{21}H_{34}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$. F: 89° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Stearinsäure-[2-brom-4-methyl-anilid] $C_{25}H_{42}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. F: 97° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

β-[2-Brom-4-methyl-anilino]-butyraldehyd-[2-brom-4-methyl-anil] bezw. **α.γ-Bis-[2-brom-4-methyl-anilino]-α-butylen** $C_{18}H_{20}N_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH{:}N \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH{:}CH \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Brom-4-amino-toluol bei Einw. von 1 Mol Acetaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von konz. Salzsäure (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1388). — Krystalle (aus Petroläther). F: 144—146°.

Tris-[2 (oder 3)-brom-4-methyl-phenyl]-amin $C_{21}H_{18}NBr_3 = (CH_3 \cdot C_6H_3Br)_3N$. *B.* Aus dem Bromadditionsprodukt des Tri-p-tolylamins (S. 415) beim Lösen in Chloroform (WIELAND, WECKER, *B.* **43**, 704). — Tafeln (aus Eisessig). F: 190°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Äther, heißem Petroläther und Eisessig, schwer in Alkohol.

5-Chlor-3-brom-4-amino-toluol, 6-Chlor-2-brom-4-methyl-anilin C_7H_7NClBr, s. nebenstehende Formel *(S. 993)*. *B.* Zur Bildung aus 3-Chlor-4-amino-toluol und Brom in Eisessig vgl. COHEN, MURRAY, *Soc.* **107**, 849. Aus 5-Chlor-3-brom-4-acetamino-toluol durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (C., M.). — F: 63,5°. Flüchtig mit Wasserdampf.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), Cl (links), Br (rechts), NH_2 (unten)]

5-Chlor-3-brom-4-acetamino-toluol $C_9H_9ONClBr = CH_3 \cdot C_6H_2ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 993)*. F: 199° (COHEN, MURRAY, *Soc.* **107**, 848).

3.5-Dibrom-4-amino-toluol, 2.6-Dibrom-4-methyl-anilin $C_7H_7NBr_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 993)*. *B.* Aus 3-Brom-4-amino-toluol durch Bromieren (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 516). Aus 6-Amino-3-methyl-benzhydrol durch Behandeln mit Brom in Chloroform (ESSELEN, CLARKE, *Am. Soc.* **36**, 321). — *Darst.* Zur Darstellung nach FRIES (*A.* **346**, 166) vgl. FUCHS, *M.* **36**, 119.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), Br (links), Br (rechts), NH_2 (unten)]

2.3.6 - Tribrom - 4 - amino - toluol, 2.3.5 - Tribrom - 4 - methyl - anilin $C_7H_6NBr_3$, s. Formel I *(S. 995)*. F: 118° bis 119° (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 514).

I. CH_3, Br, Br, Br, NH_2 II. CH_3, I, NH_2 III. CH_3, I, NH_2

2 - Jod - 4 - amino - toluol, 3 - Jod - 4 - methyl - anilin C_7H_8NI, s. Formel II *(S. 995)*. *B.* Aus 2-Jod-4-nitro-toluol durch Reduktion mit alkoh. Natriumdisulfid-Lösung (BLANKSMA, *C.* **1910** I, 261). — Krystalle (aus Petroläther). F: 38°.

3 - Jod - 4 - amino - toluol, 2 - Jod - 4 - methyl - anilin C_7H_8NI, s. Formel III *(S. 995)*. *B.* Aus p-Toluidin beim Erwärmen mit Jod und Natriumpersulfat in konz. Salzsäure (ELBS, VOLK, *J. pr.* [2] **99**, 270).

2.5-Dijod-4-amino-toluol, 2.5-Dijod-4-methyl-anilin $C_7H_7NI_2$, s. Formel IV. *B.* Aus 2.5-Dijod-4-nitro-toluol durch Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak (WHEELER, *Am.* **44**, 501). — Braungelbe Prismen (aus Alkohol). F: 109°.

IV. CH_3, I, I, NH_2 V. CH_3, NO_2, NH_2

2-Nitro-4-amino-toluol, 3-Nitro-4-methyl-anilin $C_7H_8O_2N_2$, s. Formel V *(S. 996)*. Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1300. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 236596; *C.* **1911** II, 322; *Frdl.* **10**, 937.

2-Nitro-4-dimethylamino-toluol $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 997)*. *B.* Aus 2-Nitro-4-amino-toluol beim Erwärmen mit Dimethylsulfat in Sodalösung in sehr geringer Menge (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **52**, 307). Beim Erhitzen von Trimethyl-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-ammoniumjodid unter 12 mm Druck auf 190° (V., S., *B.* **52**, 306). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 38°; löslich in Äther, Benzol und Aceton, schwer löslich in kaltem Alkohol (V., S.). Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, CLAYTON, *Soc.* **99**, 1944. — Beim Lösen in Salpeterschwefelsäure und Eintragen der Lösung in Wasser entsteht 2.5-Dinitro-4-dimethyl-amino-toluol (M., CL., *Soc.* **97**, 2650). — Pikrat $C_9H_{12}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: gegen 147° (V., S.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Trimethyl-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{16}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ *(vgl. S. 997)*. *B.* Das Nitrat entsteht aus Trimethyl-p-tolyl-ammoniumnitrat beim Abdampfen mit konz. Salpetersäure (D: 1,51) (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **52**, 305). Das Perbromid $O_2N\cdot C_{10}H_{15}N\cdot Br + 2Br$ erhält man aus 2-Nitro-4-amino-toluol beim Erwärmen mit Dimethylsulfat in Sodalösung, Abtrennen des entstandenen 2-Nitro-4-dimethylamino-toluols durch Ausschütteln mit Äther und Zufügen von Brom zu dem mit Bromwasserstoff versetzten Reaktionsgemisch (V., S.). — Die aus dem Jodid durch Silberoxyd freigemachte Base zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Trimethylamin und roten Harzen. Beim Erhitzen des Jodids im Vakuum bilden sich Methyljodid und 2-Nitro-4-dimethylamino-toluol. — $O_2N\cdot C_{10}H_{15}N\cdot Br + 2Br$. Gelbe prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: gegen 152° (Zers.). Verliert Brom beim Trocknen im Exsiccator. — Jodid $O_2N\cdot C_{10}H_{15}N\cdot I$. Gelbliche, prismatische Krystalle. F: gegen 195° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $O_2N\cdot C_{10}H_{15}N\cdot I + 2I$. Violettbraune Prismen (aus Alkohol). F: gegen 126°. Ziemlich beständig. — Nitrat $O_2N\cdot C_{10}H_{15}N\cdot NO_3$. Schuppen (aus Alkohol). F: 205—220° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem verdünntem Alkohol, fast unlöslich in absol. Alkohol. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln (aus Wasser). F: gegen 141°. — Chloroplatinat. Orangegelbe Krystalle (aus Wasser). F: ca. 207° (Zers.). — Pikrat $O_2N\cdot C_{10}H_{15}N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln. F: ca. 203°.

2-Nitro-4-butylamino-toluol $C_{11}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Butyl-p-toluidin durch Behandeln mit der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,42) zwischen —5° und +10° in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **113**, 988). — Rote Platten. F: 19° (R., H., *Soc.* **117**, 115 Anm.). Löslich in den meisten organischen Flüssigkeiten. — Gibt bei weiterem Nitrieren je nach den Bedingungen 2.3.5-Trinitro-4-butylnitramino-toluol oder 2.3.5-Trinitro-4-butylnitrosamino-toluol. — $C_{11}H_{16}O_2N_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). Wird durch Wasser leicht zersetzt. — Hydrobromid. Tafeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich. Wird durch Wasser leicht zersetzt. — $C_{11}H_{16}O_2N_2 + H_2SO_4$. Tafeln (aus Alkohol). F: 152° (nach vorheriger Dunkelfärbung). Löslich in absol. Alkohol oder Eisessig, schwer löslich in mäßig konzentrierter Schwefelsäure. Wird durch Wasser leicht zersetzt.

2-Nitro-4-dibutylamino-toluol $C_{15}H_{24}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Dibutyl-p-toluidin beim Behandeln mit der berechneten Menge Salpetersäure in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **113**, 994). — Rotes

Öl. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Bei Einw. der 40-fachen Menge Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig auf dem Wasserbad entsteht 2.3.5-Trinitro-4-butylnitrosamino-toluol. — $C_{15}H_{24}O_2N_2 + HCl$. Wird durch Wasser zersetzt.

2-Nitro-4-[β.β.β-trichlor-α-anilino-äthylamino]-toluol $C_{15}H_{14}O_2N_3Cl_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CCl_3$. *B.* Aus Chloralanilin und 2-Nitro-4-amino-toluol beim Erwärmen in Benzol (JORDAN, *Am. Soc.* **32**, 975). — Gelblichbraune Krystalle (aus Benzol). F: 98—99°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Benzol und Äther, schwer in Petroläther und Ligroin. — Zersetzt sich in fast allen Lösungsmitteln; ziemlich beständig gegen Wasser. Zerfällt bei Einw. von konz. Salzsäure in Anilin, 2-Nitro-4-amino-toluol und Chloral.

2(?)-Nitro-4-cinnamalamino-toluol $C_{16}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 108° (korr.) (SENIER, GALLAGHER, *Soc.* **113**, 31).

2-Nitro-4-chloracetamino-toluol $C_9H_9O_3N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 2-Nitro-4-amino-toluol und Chloracetylchlorid in Benzol (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 253). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 129°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Essigester, unlöslich in Wasser.

2-Nitro-4-acetylbutylamino-toluol $C_{13}H_{18}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-4-butylamino-toluol beim Erwärmen mit überschüssigem Acetanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure oder geschmolzenem Zinkchlorid (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **113**, 989). — Blaßgelbe Nadeln. F: 48—49°.

3-Nitro-4-methyl-anilinoessigsäure, N-[3-Nitro-4-methyl-phenyl]-glycin $C_9H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-4-amino-toluol und Bromessigsäure beim Erwärmen (POLLAK, *J. pr.* [2] **91**, 296). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 130°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Aceton, schwer in Äther und Nitrobenzol, fast unlöslich in Chloroform, unlöslich in Benzol und kaltem Wasser. — $NH_4C_9H_9O_4N_2$. Rotbraune Prismen. F: 135°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Äther. — $Cu(C_9H_9O_4N_2)_2 + H_2O$. Grün. F: 160°. Unlöslich in kaltem Wasser, Benzol, Äther und Chloroform, schwer löslich in Aceton, leicht in Alkohol. — $Pb(C_9H_9O_4N_2)_2 + H_2O$. Orangefarbenes Krystallpulver. Löslich in Eisessig und heißem Wasser, unlöslich in Aceton, Alkohol, Äther, Petroläther und kaltem Wasser.

Rhodanessigsäure-[3-nitro-4-methyl-anilid] $C_{10}H_9O_3N_3S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus 2-Nitro-4-chloracetamino-toluol beim Erwärmen mit Kaliumrhodanid in Alkohol (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 254). — Blättchen (aus Alkohol). F: 184°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Essigester. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser oder Eisessig 2-Imino-3-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-thiazolidon-(4) (Syst. No. 4298).

x-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-[3-nitro-4-methyl-acetanilid] $C_{16}H_{15}O_7N_3S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Acetyl-[p-toluolsulfonsäure-p-toluidid] beim Eintragen in Salpetersäure unterhalb 15° und folgenden Erwärmen auf 40° (REVERDIN, DE LUC, *B.* **43**, 3464). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 183°. Löslich in heißem Eisessig und Benzol, schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Ligroin und heißem Wasser.

2-Nitro-4-methylnitrosamino-toluol, Methyl-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-nitrosamin $C_8H_9O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(NO) \cdot CH_3$ *(S. 1000)*. F: 57—59° (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **52**, 307).

2-Nitro-4-butylnitrosamino-toluol, Butyl-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-nitrosamin $C_{11}H_{15}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Sulfat des 2-Nitro-4-butylamino-toluols beim Behandeln mit der berechneten Menge Natriumnitrit in kalter Essigsäure (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **113**, 989). — Gelbliches Öl. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

3-Nitro-4-amino-toluol, 2-Nitro-4-methyl-anilin $C_7H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 1000)*. *B.* {Bei der Umlagerung von p-Tolylnitramin .... HOFF, *A.* **311**, 94}; BAMBERGER, *B.* **48**, 561 Anm. 1). — *Darst.* Durch Verseifen von p-Toluolsulfonsäure-[2-nitro-4-methyl-anilid] mit Schwefelsäure (AGFA, D.R.P. 164130; *C.* **1905** II, 1476; *Frdl.* **8**, 107; ULLMANN, GROSS, *B.* **43**, 2698; vgl. a. F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. Bd. X [Berlin-Wien 1932], S. 40). — F: 117°; D: zwischen 121° (1,164) und 185° (1,107); Oberflächenspannung zwischen 121° (36,4 dyn/cm) und 185° (29,8 dyn/cm): JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 150. Absorptionsspektrum von Lösungen: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* **97**, 581; von alkoholischen Lösungen: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1300. — Beim Behandeln mit Natriumhypochlorit in alkoh. Kalilauge entsteht 5-Methyl-benzofuroxan (Syst. No. 4624) (GREEN, ROWE, *Soc.* **101**, 2456). Gibt beim Erwärmen mit Jodmonochlorid in Eisessig 5-Jod-3-nitro-4-amino-toluol (WHEELER, *Am.* **44**, 141). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen:

CH_3 / NO_2 / NH_2

Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 256999; *C.* **1913** I, 1077; *Frdl.* **11**, 464; vgl. a. *Schultz, Tab.* 7. Aufl. No. 83, 84, 86. — $NaC_7H_7O_2N_2$. Rotbraunes Pulver (GR., R., *Soc.* **103**, 512).

3-Nitro-4-methylamino-toluol $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 1001). B.* Beim Behandeln von 5 g Methyl-p-toluidin mit 5 cm^3 rauchender Salpetersäure (D: 1,50) in Eisessig bei 10° (MORGAN, JOBLING, BARNETT, *Soc.* **101**, 1212). Aus N-Methyl-[p-toluol-sulfonsäure-(2-nitro-4-methyl-anilid)] durch Behandeln mit Schwefelsäure (ULLMANN, GROSS, *B.* **43**, 2699). — Absorptionsspektrum von Lösungen: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* **97**, 581; von alkoh. Lösungen: Mo., J., B.

3-Nitro-4-dimethylamino-toluol $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 1001)*. Absorptionsspektrum von Lösungen: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* **97**, 581; von alkoh. Lösungen: MORGAN, CLAYTON, *Soc.* **99**, 1944.

3-Nitro-4-butylamino-toluol $C_{11}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-4-acetylbutylamino-toluol beim Kochen mit Schwefelsäure (D: 1,47) (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **113**, 990). — Rotes Öl.

3-Nitro-4-[2-chlor-benzalamino]-toluol $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:CH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-amino-toluol mit o-Chlor-benzaldehyd auf dem Wasserbad (MAYER, STEIN, *B.* **50**, 1315). — Nadeln (aus Benzol). F: 149°. — Gibt mit 2-[2-Nitro-4-methyl-phenylamino]-benzaldehyd eine additionelle Verbindung (s. bei 2-[2-Nitro-4-methyl-phenylamino]-benzaldehyd).

3-Nitro-4-acetamino-toluol $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 1002)*. Über das Krystallisationsvermögen der beiden Modifikationen vgl. MÜLLER, *Ph. Ch.* **86**, 222. Aus Petroläther krystallisieren citronengelbe Nadeln, die bei 94° erweichen und bei 96° schmelzen (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 1397). Absorptionsspektrum von Lösungen: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* **97**, 581; vgl. a. HANTZSCH, *A.* **384**, 140; **398**, 381.

3-Nitro-4-chloracetamino-toluol $C_9H_9O_3N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ *(S. 1002). B.* Aus 3-Nitro-4-amino-toluol und Chloracetylchlorid in Benzol (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 252). — F: 119°. Löslich in Eisessig, Essigester und Benzol, unlöslich in Wasser.

3-Nitro-4-acetylmethylamino-toluol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 1002)*. Absorptionsspektrum von Lösungen: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* **97**, 581.

3-Nitro-4-acetylbutylamino-toluol $C_{13}H_{18}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Butyl-[acet-p-toluidid] in Eisessig beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) unterhalb 20° (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **113**, 989). — Gelbliche Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 68°. Sehr leicht löslich in Essigester und Benzol, löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Petroläther und Wasser.

3-Nitro-4-benzamino-toluol $C_{14}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 1003). B.* Aus 3-Nitro-4-amino-toluol beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 1403). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 146—148°.

Oxalsäure-anilid-[2-nitro-4-methyl-anilid], N-Phenyl-N'-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-oxamid $C_{15}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Oxanilsäureäthylester und 3-Nitro-4-amino-toluol bei 200° (SUIDA, *M.* **31**, 606). Neben anderen Produkten aus N-Phenyl-N'-p-tolyl-oxamid bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbad (S.). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 188—190°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig und heißem Essigester, schwerer in Alkohol und Äther. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Oxanilsäure und 3-Nitro-4-amino-toluol. — Gibt mit Kaliumdichromat und konz. Schwefelsäure eine carminrote Färbung.

Oxalsäure-[4-nitro-anilid]-[2-nitro-4-methyl-anilid], N-[4-Nitro-phenyl]-N'-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-oxamid $C_{15}H_{12}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus N-Phenyl-N'-p-tolyl-oxamid bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (SUIDA, *M.* **31**, 608). — Hellgelbe Nadeln (aus Chloroform). Ist bei 280° noch nicht geschmolzen. Fast unlöslich in siedendem Alkohol und Essigester. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 4-Nitro-anilin, 3-Nitro-4-amino-toluol und Oxalsäure.

Rhodanessigsäure-[2-nitro-4-methyl-anilid] $C_{10}H_9O_3N_3S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus 3-Nitro-4-chloracetamino-toluol beim Erwärmen mit Kaliumrhodanid in Alkohol (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 252). — Gelbliche Nadeln. F: 133°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser oder Eisessig 2-Imino-3-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-thiazolidon-(4) (Syst. No. 4298).

Milchsäure-[2-nitro-4-methyl-anilid] $C_{10}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus Milchsäure-p-toluidid beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig unter Kühlung (ELBS, *J. pr.* [2] **83**, 10). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol).

F: 86—87°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Äther, löslich in Benzol, schwer löslich in heißem Wasser. — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in schwach alkalischer Lösung 6.6'-Bis-[α-oxy-propionylamino]-3.3'-dimethyl-azoxybenzol (Syst. No. 2216), 3.4-Diamino-toluol und andere Produkte; bei der elektrolytischen Reduktion in saurer Lösung entstehen 5-Methyl-benzimidazolon, Acetaldehyd und andere Produkte. Bei Einw. von Natriumnitrat und konz. Schwefelsäure unter Kühlung entsteht Milchsäure-[2.6-dinitro-4-methyl-anilid].

3-Nitro-4-benzolsulfamino-toluol, Benzolsulfonsäure-[2-nitro-4-methyl-anilid] $C_{13}H_{12}O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 1006)*. *B.* Zur Bildung aus 3-Nitro-4-amino-toluol und Benzolsulfochlorid vgl. MORGAN, SCHARFF, *Soc.* **105**, 119. — Krystallisiert aus Petroläther und Benzol in gelben und in farblosen Prismen. Beide Formen schmelzen bei 101—102°. — Zersetzt Carbonate; bildet gelbe, lösliche Alkalisalze.

3-Nitro-4-p-toluolsulfamino-toluol, p-Toluolsulfonsäure-[2-nitro-4-methyl-anilid] $C_{14}H_{14}O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 1006)*. *B.* Zur Bildung aus p-Toluolsulfonsäure-p-toluidid durch Einw. von verd. Salpetersäure vgl. ULLMANN, GROSS, *B.* **43**, 2697. — Gelbe Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Die Lösungen in Alkalien und in Ammoniak sind orangegelb.

3-Nitro-4-[p-toluolsulfonylmethylamino]-toluol, N-Methyl-[p-toluolsulfonsäure-(2-nitro-4-methyl-anilid)] $C_{15}H_{16}O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-4-p-toluolsulfamino-toluol beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Natronlauge (ULLMANN, GROSS, *B.* **43**, 2699). — F: 124°. Leicht löslich in Aceton und Alkohol.

3-Nitro-4-[di-p-toluolsulfonyl-amino]-toluol, N-[2-Nitro-4-methyl-phenyl]-p.p-di-toluolsulfimid $C_{21}H_{20}O_6N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-4-p-toluolsulfamino-toluol beim Behandeln mit p-Toluolsulfochlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (ULLMANN, GROSS, *B.* **43**, 2699). — Nadeln (aus Isoamylalkohol). F: 228°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Benzol und Isoamylalkohol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

6-Chlor-3-nitro-4-amino-toluol, 5-Chlor-2-nitro-4-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel *(S. 1007)*. *B.* Zur Bildung aus 2-Chlor-4-acetamino-toluol durch Behandlung mit Salpetersäure und folgende Verseifung vgl. BLANKSMA, *R.* **29**, 414. Aus dem Nitrat des 2-Chlor-4-amino-toluols bei Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure (COHEN, DAKIN, *Soc.* **81**, 1348). — F: 165° (BL.). — Gibt beim Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol einen Farbstoff, der in Wasser und Öl unlösliche Lacke liefert (BASF, D. R. P. 223016; *C.* **1910** II, 351; *Frdl.* **9**, 1189).

(Formel: Benzolring mit CH_3 oben, Cl links, NO_2 rechts, NH_2 unten)

6-Chlor-3-nitro-4-acetamino-toluol $C_9H_9O_3N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 1007)*. F: 112° (BLANKSMA, *R.* **29**, 414). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

5-Brom-2-nitro-4-amino-toluol, 6-Brom-3-nitro-4-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot NH_2$ *(S. 1007)*. Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 118—119° (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 515).

5-Brom-3-nitro-4-amino-toluol, 6-Brom-2-nitro-4-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel *(S. 1007)*. *B.* Aus 5-Brom-3-nitro-4-acetamino-toluol durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 510). — F: 64—65°.

(Formel: Benzolring mit CH_3 oben, Br links, NO_2 rechts, NH_2 unten)

5-Brom-3-nitro-4-acetamino-toluol $C_9H_9O_3N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 1007)*. *B.* Aus 3-Brom-4-acetamino-toluol durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure in Eisessig bei 5° (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 510).

6-Brom-3-nitro-4-amino-toluol, 5-Brom-2-nitro-4-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Brom-4-acetamino-toluol durch Behandlung mit Salpetersäure (D: 1,45) und nachfolgende Verseifung des entstandenen 6-Brom-3-nitro-4-acetamino-toluols mit konz. Schwefelsäure (BLANKSMA, *C.* **1913** I, 393). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 165°.

(Formel: Benzolring mit CH_3 oben, Br links, NO_2 rechts, NH_2 unten)

6-Brom-3-nitro-4-acetamino-toluol $C_9H_9O_3N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 120° (BLANKSMA, *C.* **1913** I, 393).

5-Jod-3-nitro-4-amino-toluol, 6-Jod-2-nitro-4-methyl-anilin $C_7H_7O_2N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-4-amino-toluol beim Erwärmen mit Jodmonochlorid in Eisessig (WHEELER, *Am.* **44**, 141). — Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 98°.

(Formel: Benzolring mit CH_3 oben, I links, NO_2 rechts, NH_2 unten)

5-Jod-3-nitro-4-acetamino-toluol $C_9H_9O_3N_2I = CH_3\cdot C_6H_2I(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 1008)*. Zur Konst. vgl. WHEELER, *Am.* **44**, 141. — *B.* Aus 5-Jod-3-nitro-4-amino-toluol bei Einw. von Acetylchlorid (WHEELER, *Am.* **44**, 141).

2.3-Dinitro-4-methylamino-toluol $C_8H_9O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 1008)*. Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, CLAYTON, *Soc.* **99**, 1946.

2.5-Dinitro-4-dimethylamino-toluol $C_9H_{11}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 1009)*. *B.* Aus 2-Nitro-4-dimethylamino-toluol beim Lösen in Salpeterschwefelsäure und Eintragen der Lösung in Wasser (MORGAN, CLAYTON, *Soc.* **97**, 2650). — F: 103—104°. Absorptionsspektrum in Alkohol: M., CL., *Soc.* **99**, 1944. — Liefert beim Erwärmen mit 5 Tln. Salpetersäure (D: 1,4) und 40 Tln. 60%iger Schwefelsäure auf 100° 2.5-Dinitro-4-methyl-nitrosamino-toluol (M., CL., *Soc.* **99**, 1943).

[Formel: CH_3; $\cdot NO_2$; $O_2N\cdot$; $N(CH_3)_2$]

2.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-toluol, Methyl-[2.5-dinitro-4-methyl-phenyl]-nitrosamin $C_8H_8O_5N_4 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(NO)\cdot CH_3$ *(S. 1009)*. *B.* Aus 2.5-Dinitro-4-dimethylamino-toluol beim Erwärmen mit 5 Tln. Salpetersäure (D: 1,4) und 40 Tln. 60%iger Schwefelsäure auf 100° (MORGAN, CLAYTON, *Soc.* **99**, 1943). — F: 126—127°. Absorptionsspektrum in Alkohol: M., CL., *Soc.* **99**, 1947.

2.6-Dinitro-4-amino-toluol, 3.5-Dinitro-4-methyl-anilin $C_7H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 1009)*. *B.* Neben 4.6-Dinitro-2-amino-toluol aus 2.4.6-Trinitro-toluol durch elektrolytische Reduktion in salzsaurer Lösung an einer Kupferkathode (BRAND, EISENMENGER, *J. pr.* [2] **87**, 496). Neben 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-dimethyl-azoxybenzol aus 2.6-Dinitro-4-hydroxyl-amino-toluol beim Kochen mit konz. Salzsäure (BR., EI., *J. pr.* [2] **87**, 504; ANSCHÜTZ, ZIMMERMANN, *B.* **48**, 154). — Existiert in vier Modifikationen: α-Form, Tafeln, beständig oberhalb 148°; β-Form, rhombische Krystalle, die rein beim langsamen Abkühlen einer siedenden alkoholischen Lösung oder, mit γ-Form gemischt, aus Lösungen in Essigester oder Aceton bei gewöhnlicher Temperatur erhalten werden, die Dichte 1,495 besitzen und zwischen 63° und 148° beständig sind; γ-Form, triklin-pinakoidale Krystalle (erhalten durch Verdunstung kalt gesättigter Lösungen in Essigester oder Aceton), D: 1,497, Umwandlungspunkt in die β-Form: 63°; δ-Form, rhombische Krystalle (erhalten durch langsame Verdunstung einer kalt gesättigten Lösung in Äther + Alkohol), D: 1,524, metastabil, wandelt sich bei 35° im geschlossenen Gefäß in Alkohol oder besser in Essigester sofort in die γ-Form um (ARTINI, *R. A. L.* [5] **26** I, 392, 420). F: 168—169° (AN., Z.), 171° (BR., EI.; KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **25** II, 341; *G.* **47** I, 228), 173° (AR.). Löst sich in 10 Tln. siedendem Alkohol (K., C.). Die Löslichkeit nimmt in der Reihe folgender Lösungsmittel ab: Aceton, Essigester, Alkohol, Äther, Benzol (AR., *R. A. L.* [5] **26** I, 420). Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, JOBLING, BARNETT, *Soc.* **101**, 1211. — Hydrochlorid. Unlöslich in Benzol; zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol (AN., Z.).

[Formel: CH_3; $O_2N\cdot$; $\cdot NO_2$; NH_2]

2.6-Dinitro-4-dimethylamino-toluol $C_9H_{11}O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-4-amino-toluol beim Erwärmen mit Dimethylsulfat auf 160—165° (MORGAN, CLAYTON, *Soc.* **97**, 2652). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 192° (M., CL., *Soc.* **97**, 2652). Absorptionsspektrum in Alkohol: M., CL., *Soc.* **99**, 1944; M., JOBLING, BARNETT, *Soc.* **101**, 1211. — Die Lösung in verd. Schwefelsäure liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) auf 95° 2.3.6-Trinitro-4-dimethylamino-toluol (M., CL., *Soc.* **99**, 1942).

2.6-Dinitro-4-acetamino-toluol $C_9H_9O_5N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-4-amino-toluol beim Erhitzen mit Acetanhydrid (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **25** II, 341; *G.* **47** I, 229). — Nadeln (aus Alkohol). F: 223°.

3.5-Dinitro-4-amino-toluol, 2.6-Dinitro-4-methyl-anilin $C_7H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 1009)*. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-[2.6-dinitro-4-methyl-anilid] beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (ULLMANN, GROSS, *B.* **43**, 2697; REVERDIN, DE LUC, *B.* **43**, 3463). — F: 171° (U., GR.).

[Formel: CH_3; $O_2N\cdot$; $\cdot NO_2$; NH_2]

3.5-Dinitro-4-methylamino-toluol $C_8H_9O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 1010)*. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-toluol beim Erhitzen mit Phenol im Rohr auf 170° (MORGAN, JOBLING, BARNETT, *Soc.* **101**, 1214) oder, neben anderen Produkten, beim Belichten in alkoh. Lösung (REVERDIN, *Bl.* [4] **13**, 485; *J. pr.* [2] **88**, 90). Aus N-Methyl-[p-toluolsulfonsäure-(2.6-dinitro-4-methyl-anilid)] beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure (ULLMANN, GROSS, *B.* **43**, 2697). — Absorptionsspektrum in Alkohol: M., J., B., *Soc.* **101**, 1211.

3.5-Dinitro-4-dimethylamino-toluol $C_9H_{11}O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 1010)*. Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, CLAYTON, *Soc.* **99**, 1944; M., JOBLING, BARNETT, *Soc.* **101**, 1211.

3.5-Dinitro-4-äthylamino-toluol $C_9H_{11}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ *(S. 1010)*. F: 127° (HANTZSCH, *B.* 43, 1674).

3.5-Dinitro-4-propylamino-toluol $C_{10}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-[2.6-dinitro-4-methyl-phenylester] und Propylamin (HANTZSCH, *B.* 43, 1673). — Orangefarben. F: 55°.

3.5-Dinitro-4-dipropylamino-toluol $C_{13}H_{19}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-[2.6-dinitro-4-methyl-phenylester] und Dipropylamin (HANTZSCH, *B.* 43, 1673). — Gelb. F: 80°.

3.5-Dinitro-4-butylamino-toluol $C_{11}H_{15}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Butyl-p-toluidin beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* 113, 990). Durch Einw. von Sonnenlicht auf 3.5-Dinitro-4-butylnitrosamino-toluol und 3.5-Dinitro-4-butylnitramino-toluol (R., H., *Soc.* 115, 181). — Orangerote Nadeln (aus Methanol). F: 53—54° (R., H., *Soc.* 113, 990). Unlöslich in Wasser, löslich in Petroläther und kaltem Methanol, leicht löslich in Aceton, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff (R., H., *Soc.* 113, 990). — Liefert beim Kochen mit Kalilauge Butylamin und 3.5-Dinitro-4-oxy-toluol (R., H., *Soc.* 115, 179).

3.5-Dinitro-4-anilino-toluol, 2.6-Dinitro-4-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 1010)*. *B.* Aus 4-Chlor-3.5-dinitro-toluol durch Umsetzung mit Anilin (BORSCHE, FIEDLER, *B.* 46, 2120). — Ist bei —60° gelb, bei gewöhnlicher Temperatur orangefarben; F: 171° (HANTZSCH, *B.* 43, 1674).

3.5-Dinitro-4-methylanilino-toluol, 2.6-Dinitro-N.4-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-[2.6-dinitro-4-methyl-phenylester] und Methylanilin (HANTZSCH, *B.* 43, 1674). — Orangefarben. F: 168°.

3.5-Dinitro-4-[2-methyl-anilino]-toluol, 2'.6'-Dinitro-2.4'-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-[2.6-dinitro-4-methyl-phenylester] und o-Toluidin (HANTZSCH, *B.* 43, 1674). — Ziegelrot. F: 124°.

3.5-Dinitro-4-[N.2-dimethyl-anilino]-toluol, 2'.6'-Dinitro-N.2.4'-trimethyl-diphenylamin $C_{15}H_{15}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-[2.6-dinitro-4-methyl-phenylester] und Methyl-o-toluidin (HANTZSCH, *B.* 43, 1674). — Dunkelrot. F: 114°.

3.5-Dinitro-4-[3-methyl-anilino]-toluol, 2'.6'-Dinitro-3.4'-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-[2.6-dinitro-4-methyl-phenylester] und m-Toluidin (HANTZSCH, *B.* 43, 1674). — Dunkelrot. F: 127°.

3.5-Dinitro-4-[4-methyl-anilino]-toluol, 2.6-Dinitro-4.4'-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-[2.6-dinitro-4-methyl-phenylester] und p-Toluidin (HANTZSCH, *B.* 43, 1674). — Ist bei —60° gelb, bei gewöhnlicher Temperatur orangefarben; F: 161°.

3.5-Dinitro-4-[N.4-dimethyl-anilino]-toluol, 2.6-Dinitro-N.4.4'-trimethyl-diphenylamin $C_{15}H_{15}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-[2.6-dinitro-4-methyl-phenylester] und Methyl-p-toluidin (HANTZSCH, *B.* 43, 1674). — Orangefarben. F: 146°.

3.5-Dinitro-4-acetylbutylamino-toluol $C_{13}H_{17}O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-butylamino-toluol und Acetanhydrid beim Erwärmen mit wenig Schwefelsäure (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* 113, 990). — Blaßgelbe Nadeln (aus Aceton + Petroläther). F: 55—56°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in den anderen üblichen Lösungsmitteln. — Beim Zufügen von warmer konzentrierter Kalilauge zu der alkoh. Lösung tritt an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten eine purpurrote Färbung auf.

Milchsäure-[2.6-dinitro-4-methyl-anilid] $C_{10}H_{11}O_6N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus Milchsäure-[2-nitro-4-methyl-anilid] durch Behandeln mit Natriumnitrat und konz. Schwefelsäure unter Kühlung (ELBS, *J. pr.* [2] 83, 11). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 139—140°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig.

Salpetersäureester des Milchsäure-[2.6-dinitro-4-methyl-anilids] $C_{10}H_{10}O_8N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Milchsäure-p-toluidid mit einer Mischung von konz. Schwefelsäure und Salpetersäure (D: 1,48) unter Kühlung (ELBS, *J. pr.* [2] 83, 12). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 160°. — Liefert beim Behandeln mit Sodalösung 3.5-Dinitro-4-amino-toluol.

3.5-Dinitro-4-p-toluolsulfamino-toluol, p-Toluolsulfonsäure-[2.6-dinitro-4-methyl-anilid] $C_{14}H_{13}O_6N_3S = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-p-toluidid beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,18) (ULLMANN, GROSS, *B.* 43, 2697; REVERDIN, DE LUC, *B.* 43, 3463; *C. r.* 151, 985) oder beim Behandeln mit Salpetersäure in Eisessig bei 70° (R., DE L.). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 204° (R., DE L.),

210° (U., GR.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol (U., GR.; R., DE L.), schwer löslich in Äther, sehr leicht in siedendem Aceton (U., GR.), ziemlich leicht in Essigsäure (R., DE L.).

2 (oder 3)-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-[2.6-dinitro-4-methyl-anilid] $C_{14}H_{12}O_8N_4S$ = $CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-p-toluidid beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,51) und konz. Schwefelsäure bei 0° (ULLMANN, GROSS, *B.* **43**, 2696). — Prismen (aus Aceton + Alkohol). F: 184°. Sehr wenig löslich in Ligroin, schwer in Alkohol und Äther, leicht in Isoamylalkohol und siedendem Aceton. — Wird durch konz. Schwefelsäure unter Bildung von 3.5-Dinitro-4-amino-toluol gespalten. — Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe.

3.5-Dinitro-4-[p-toluolsulfonylmethylamino]-toluol, N-Methyl-[toluol-sulfonsäure-(4)-(2.6-dinitro-4-methyl-anilid)] $C_{15}H_{15}O_6N_3S = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-p-toluolsulfamino-toluol beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Natronlauge (ULLMANN, GROSS, *B.* **43**, 2697). — Gelbliche Krystalle (aus Aceton + Alkohol). F: 199°. Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Aceton.

3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-toluol, Methyl-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-nitrosamin $C_8H_8O_5N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(NO) \cdot CH_3$ *(S. 1011)*. *B.* Neben 3-Nitro-4-methylamino-toluol aus Methyl-p-toluidin beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure (D: 1,50) in Eisessig anfangs bei Zimmertemperatur, dann bei 100° (MORGAN, JOBLING, BARNETT, *Soc.* **101** 1212). Aus 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-toluol bei Einw. von konz. Schwefelsäure bei —10° (REVERDIN, *Bl.* [4] **9**, 48; *J. pr.* [2] **83**, 170). — Blaßgelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 127—128° (M., J., B.; R.). Absorptionsspektrum in Alkohol: M., CLAYTON, *Soc.* **99**, 1947; M., J., B.

3.5-Dinitro-4-butylnitrosamino-toluol, Butyl-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-nitrosamin $C_{11}H_{14}O_5N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Butyl-p-toluidin durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **113**, 990). Aus Dibutyl-p-toluidin beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in Eisessig (R., H.). Beim Zufügen von Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig unter starker Kühlung zu einer Lösung von Butyl-p-tolyl-nitrosamin in Eisessig (R., H.). Aus 3.5-Dinitro-4-butylamino-toluol bei Einw. von salpetriger Säure in Eisessig bei 5° (R., H.). — Blaßgelbe Tafeln (aus verd. Methanol). F: 56—57°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln. — Geht am Licht in 3.5-Dinitro-4-butylamino-toluol über (R., H., *Soc.* **115**, 181). Beim Aufbewahren mit Salpetersäure (D: 1,5) entsteht 3.5-Dinitro-4-butylnitramino-toluol (R., H., *Soc.* **113**, 992). Beim Erwärmen mit Alkohol, Butylalkohol oder alkoh. Salzsäure sowie beim Erhitzen mit Phenol auf 180° bildet sich 3.5-Dinitro-4-butylamino-toluol (R., H., *Soc.* **115**, 180). — Gibt mit alkoh. Kalilauge rasch, mit wäßr. Kalilauge langsamer purpurrote Lösungen (R., H., *Soc.* **115**, 180).

3.5-Dinitro-4-methylnitramino-toluol, Methyl-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-nitramin $C_8H_8O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$ *(S. 1012)*. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-toluol beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure (MORGAN, JOBLING, BARNETT, *Soc.* **101**, 1214; VAN ROMBURGH, *B.* **29**, 1016). — Absorptionsspektrum in Alkohol: M., CLAYTON, *Soc.* **99**, 1947; M., J., B. — Bei längerer Einw. von Sonnenlicht auf die alkoh. Lösung entsteht neben anderen Produkten 3.5-Dinitro-4-methylamino-toluol (REVERDIN, *Bl.* [4] **13**, 485; *J. pr.* [2] **88**, 90). Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei —10° 3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-toluol und 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-benzoesäure; mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhält man ein aus Nitrobenzol in Nadeln krystallisierendes Produkt, das sich oberhalb 300° zersetzt, und 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-benzoesäure (R., *Bl.* [4] **9**, 48; *J. pr.* [2] **83**, 169).

3.5-Dinitro-4-butylnitramino-toluol, Butyl-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-nitramin $C_{11}H_{14}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Butyl-p-tolyl-nitrosamin beim Behandeln mit Salpetersäure in Eisessig unter Kühlung und Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 80—90° oder bei aufeinanderfolgender Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) und Salpetersäure (D: 1,5) und Erhitzen auf 80—100° (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **113**, 992). Aus Butyl-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-nitrosamin beim Aufbewahren mit Salpetersäure (D: 1,5) (R., H.). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 95°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich bei der Einw. von Sonnenlicht unter Bildung von 3.5-Dinitro-4-butylamino-toluol (R., H., *Soc.* **115**, 181). Beim Aufbewahren mit Schwefelsäure, beim Erwärmen mit Alkohol oder Butylalkohol sowie beim Erhitzen mit Phenol auf 180° entsteht 3.5-Dinitro-4-butylamino-toluol (R., H., *Soc.* **115**, 179, 181). Liefert beim Kochen mit Natronlauge Butylamin und 3.5-Dinitro-4-oxy-toluol (R., H., *Soc.* **115**, 180). — Gibt mit alkoh. Kalilauge eine rote, beim Erwärmen mit Kaliumcyanid-Lösung eine braune Färbung (R., H., *Soc.* **113**, 993). Farbreaktion mit Phenol und Schwefelsäure: R., H., *Soc.* **113**, 993.

3-Brom-2.6-dinitro-4-amino-toluol, 2-Brom-3.5-dinitro-4-methyl-anilin $C_7H_6O_4N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dinitro-4-amino-toluol bei Einw. von Brom und Natriumacetat in Eisessig (Körner, Contardi, *R. A. L.* [5] **25** II, 341; *G.* **47** I, 229). — Hellgelbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 174°. Löslich in 5 Tln. siedendem Alkohol.

[Formel: CH_3 oben; O_2N, NO_2, Br am Ring; NH_2 unten]

3-Brom-2.6-dinitro-4-acetamino-toluol $C_9H_8O_5N_3Br = CH_3\cdot C_6HBr(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Brom-2.6-dinitro-4-amino-toluol beim Erhitzen mit Acetanhydrid (Körner, Contardi, *R. A. L.* [5] **25** II, 342; *G.* **47** I, 231). — Tafeln (aus Alkohol). F: 151°.

3.5-Dibrom-2.6-dinitro-4-amino-toluol, 2.6-Dibrom-3.5-dinitro-4-methyl-anilin $C_7H_5O_4N_3Br_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 1012)*. *B.* Aus 3-Brom-2.6-dinitro-4-amino-toluol beim Behandeln mit Brom und Natriumacetat in heißem Eisessig (Körner, Contardi, *R. A. L.* [5] **25** II, 343; *G.* **47** I, 231). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 177°. 100 g Alkohol lösen bei 18° 1,34 g.

[Formel: CH_3 oben; O_2N, NO_2, Br, Br am Ring; NH_2 unten]

2.3.5-Trinitro-4-butylnitrosamino-toluol, Butyl-[2.3.6-trinitro-4-methyl-phenyl]-nitrosamin $C_{11}H_{13}O_7N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Sulfat des 2-Nitro-4-butylamino-toluols bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) und konz. Schwefelsäure anfangs bei 30—35°, dann auf dem Wasserbad, oder aus 2-Nitro-4-butylamino-toluol beim Erwärmen mit wenig Salpetersäure (D: 1,5) (Reilly, Hickinbottom, *Soc.* **113**, 993). Aus 2-Nitro-4-dibutylamino-toluol beim Erwärmen mit der 40-fachen Menge Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig (R., H.). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 80,5°.

[Formel: CH_3 oben; NO_2, NO_2, O_2N am Ring; $N(NO)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ unten]

2.3.5-Trinitro-4-butylnitramino-toluol, Butyl-[2.3.6-trinitro-4-methyl-phenyl]-nitramin $C_{11}H_{13}O_8N_5 = CH_3\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot N(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Zufügen von überschüssiger Salpetersäure (D: 1,5) zu 2-Nitro-4-butylamino-toluol bei 30—60° und kurzem Erwärmen des Gemisches auf 80—90° (Reilly, Hickinbottom, *Soc.* **113**, 993). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 87—88°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und siedendem Methanol.

2.3.6-Trinitro-4-dimethylamino-toluol $C_9H_{10}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dinitro-4-dimethylamino-toluol in verd. Schwefelsäure beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) auf 95° (Morgan, Clayton, *Soc.* **99**, 1942). — Rote Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). F: 137°. Absorptionsspektrum in Alkohol: M., Cl. — Bei kurzem Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) und 48%iger Schwefelsäure auf 80° entsteht Methyl-[2.3.5-trinitro-4-methyl-phenyl]-nitrosamin.

[Formel: CH_3 oben; O_2N, NO_2, NO_2 am Ring; $N(CH_3)_2$ unten]

2.3.6-Trinitro-4-methylnitrosamino-toluol, Methyl-[2.3.5-trinitro-4-methyl-phenyl]-nitrosamin $C_8H_7O_7N_5 = CH_3\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.6-Trinitro-4-dimethylamino-toluol bei kurzem Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) und 48%iger Schwefelsäure auf 80° (Morgan, Clayton, *Soc.* **99**, 1942). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 162—163°.

4. *Toluidin-Derivate, von denen es unbestimmt ist, ob sie von o-, m- oder p-Toluidin abzuleiten sind.*

4.x.x-Tribrom-x-amino-toluol, x.x.x-Tribrom-x-methyl-anilin, Tribromtoluidin $C_7H_6NBr_3$ *(S. 1013)*.

S. 1013, Zeile 11 v. u. statt „4-Brom-x-amino-toluol-sulfonsäure-(3)" lies „4-Brom-3 (oder 5 oder 6)-amino-toluol-sulfonsäure-(2)".

5. *1¹-Amino-1-methyl-benzol, ω-Amino-toluol, Benzylamin* $C_7H_9N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 1013)*.

B. Durch Überleiten von Benzylalkohol mit Ammoniak über Thoriumoxyd bei 330° (Sabatier, Mailhe, *C. r.* **153**, 161; vgl. M., *Ch. Z.* **34**, 1184). Bei der elektrolytischen Reduktion von Hydrobenzamid an einer Blei-Kathode in wäßrig-alkoholischer Natriumacetat-Lösung (Brand, Höing, *Z. El. Ch.* **18**, 747). Aus Benzaldoxim durch elektrolytische Reduktion in Natronlauge an einer Blei-Kathode (Franzen, Wegrzyn, Kritschewsky, *J. pr.* [2] **95**, 388) oder durch Reduktion mit Chromohydroxyd in alkal. Lösung auf dem Wasserbad (Traube, Passarge, *B.* **49**, 1699).

Physikalische Eigenschaften. Kp_{740}: 181,5—182° (SSACHANOW, PRSHEBOROWSKY, *Z. El. Ch.* **20**, 40); Kp_{767}: 184° (WALDEN, *Ph. Ch.* **70**, 579). D_4^{25}: 0,9812 (DUNSTAN, HILDITCH, THOLE, *Soc.* **103**, 141); D_{15}^{20}: 0,9840 (DOBROSSERDOW, Ж. **43**, 124; *C.* **1911** I, 955); D_4^t zwischen 20° (0,9813) und 75° (0,9338): TURNER, MERRY, *Soc.* **97**, 2074. Viscosität bei 25°: 0,01596 g/cm sec (DU., H., TH.; vgl. MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1014). Oberflächenspannung zwischen 20° (39,1) und 75° (32,8 dyn/cm): TU., ME. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes, der Flüssigkeit und der alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* **97**, 1552, 1554, 1557; ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Salzsäure: WALJASCHKO, BOLTINA, Ж. **46**, 1814; *C.* **1915** II, 463. Phosphorescenzspektrum bei der Temperatur der flüssigen Luft: DE KOWALSKI, DE DZIERZBICKI, *C. r.* **151**, 945. Fluorescenzspektrum in Alkohol und alkoh. Salzsäure: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 56. Dielektr.-Konst. bei 1°: 5,5, bei 20,6°: 4,6, bei 50°: 4,3 ($\lambda = \infty$) (WALDEN, *Ph. Ch.* **70**, 579); bei 19,4°: 5,2 (λ = 60 cm) (Do.). — Kryoskopisches Verhalten in Wasser: PEDDLE, TURNER, *Soc.* **99**, 691; in Benzol: TU., MERRY, *Soc.* **97**, 2079. Geschwindigkeit der Diffusion in Methanol: THOVERT, *C. r.* **150**, 270; *Ann. Physique* [9] **2**, 419. Capillarer Aufstieg der wäßr. Lösung in Filtrierpapier: SKRAUP, PHILIPPI, *M.* **32**, 367. Elektrische Leitfähigkeit von Benzylamin und von l-camphocarbonsaurem Benzylamin in Acetophenon: CREIGHTON, *Ph. Ch.* **81**, 567. Elektrische Leitfähigkeit von Ammoniumjodid, Lithiumbromid, Silbernitrat, Zinkbromid und Benzylaminhydrochlorid in Benzylamin: SSACHANOW, PRSHEBOROWSKY, *Z. El. Ch.* **20**, 40. Balloelektrizität von Benzylamin enthaltenden Gemischen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] **51**, 546. — Zur Dissoziation in Methanol und Alkohol vgl. RIMBACH, VOLK, *Ph. Ch.* **77**, 402, 403. Benzylamin beschleunigt die Zersetzung der rechtsdrehenden und der linksdrehenden 3-Brom-campher-carbonsäure-(3) in Acetophenon (CREIGHTON, *Ph. Ch.* **81**, 552, 555).

Chemisches Verhalten. Benzylamin liefert beim Überleiten über Nickel bei 300—350° Benzonitril, Toluol und Ammoniak (SABATIER, GAUDION, *C. r.* **165**, 226); beim Überleiten über Kupfer erhält man außerdem noch Tribenzylamin (MAILHE, *A. ch.* [9] **13**, 189; M., DE GODON, *J. Pharm. Chim.* [7] **16**, 229). Beim Destillieren einer schwefelsauren Lösung mit Wasserstoffperoxyd und Ferrosulfat entsteht Benzaldehyd neben anderen Verbindungen (SUTO, *Bio. Z.* **71**, 173). Benzylamin wird durch Isatin oder Alloxan in siedendem Wasser zu Benzaldehyd oxydiert (TRAUBE, *B.* **44**, 3148). Beim Hydrieren in Gegenwart von Nickel bei 170—180° erhält man Hexahydrobenzylamin, Toluol und Ammoniak (S., M., *C. r.* **153**, 162; M., *Ch. Z.* **34**, 1184). Benzylamin gibt beim Behandeln mit N-Chlor-urethan (DATTA, GUPTA, *Am. Soc.* **36**, 389) oder N.N'-Dichlor-harnstoff (D., *Am. Soc.* **34**, 1613; vgl. D., *Soc.* **101**, 169) je nach den Mengenverhältnissen N-Chlor-benzylamin oder N.N-Dichlor-benzylamin. Bei Einw. von N.N'-Dichlor-harnstoff auf überschüssiges Benzylamin in Wasser unter Kühlung erhält man N-Amino-urazol (Syst. No. 3888) und eine Verbindung $C_{22}H_{22}O_2N_4$ (s. S. 447) (D., GU., *Am. Soc.* **35**, 1185). Benzylamin gibt mit Äthylen-nitrosit (Ergw. Bd. I, S. 77) in Alkohol die Verbindung $C_{11}H_{15}O_4N_3$ (s. S. 447) (SSIDORENKO, Ж. **45**, 1691; *C.* **1914** I, 1069). Liefert mit Benzophenon im Sonnenlicht α-Oxy-β-amino-α.α.β-triphenyl-äthan (PATERNÒ, *G.* **44** I, 247; vgl. a. MONTI, *R. A. L.* [5] **24** I, 143; *G.* **45** I, 359). Bei Einw. von Mesodibrombernsteinsäure auf überschüssiges Benzylamin in Alkohol entsteht bei Zimmertemperatur das neutrale Benzylaminsalz der Mesodibrombernsteinsäure, das in alkoh. Lösung allmählich in das saure Benzylaminsalz der Brommaleinsäure übergeht (FRANKLAND, *Soc.* **99**, 1778); beim Erwärmen der alkoh. Lösung erhält man die Benzylaminsalze der Meso(?)-α.α'-bis-benzylamino-bernsteinsäure und der Brommaleinsäure (FR., *Soc.* **99**, 1779; vgl. FR., *Soc.* **105**, 2880). Beim Kochen von Mesodibrombernsteinsäure mit überschüssigem Benzylamin und Wasser entstehen Meso(?)-α.α'-bis-benzylamino-bernsteinsäure und Mesoweinsäure-bis-benzylamid (FR., *Soc.* **99**, 1781). Bei entsprechender Behandlung mit dl-Dibrombernsteinsäure erhält man in Wasser bei 100° dl(?)-α.α'-Bis-benzylamino-bernsteinsäure und dl-Weinsäure-bis-benzylamid, in siedendem Chloroform Bromfumarsäure, dl(?)-α.α'-Bis-benzylamino-bernsteinsäure und geringe Mengen dl-Weinsäure-bis-benzylamid, in warmem Alkohol Bromfumarsäure und wenig dl(?)-α.α'-Bis-benzylamino-bernsteinsäure (FR., *Soc.* **105**, 2881). Benzylamin gibt mit Cyantartronsäure-diäthylester in Äther Bis-[β-oxy-α-imino-β.β-dicarbäthoxy-äthyl]-benzylamin (S. 462) (CURTISS, NICKELL, *Am. Soc.* **35**, 888). — Verhalten von Benzylamin in der überlebenden Hundeleber: LÖFFLER, *Bio. Z.* **85**, 287. — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28.

Salze und additionelle Verbindungen des Benzylamins.

$C_7H_9N + HCl$. F: 253° (FRANKLAND, *Soc.* **99**, 1779). Unlöslich in Chloroform; 100 g Wasser lösen bei 25° 50,6 g (PEDDLE, TURNER, *Soc.* **103**, 1205). Elektrische Leitfähigkeit in Benzylamin: SSACHANOW, PRSHEBOROWSKY, *Z. El. Ch.* **20**, 40. Potentialdifferenzen an der Grenze einer wäßr. Benzylaminhydrochlorid-Lösung gegen verschiedene organische Verbindungen: BEUTNER, *Ph. Ch.* **87**, 406. — $C_7H_9N + HBr$. F: 204° (DEHN, DEWEY, *Am. Soc.* **33**, 1597). — $C_7H_9N + HI$. Blättchen. F: 162° (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 294). — $C_7H_9N + HClO_3$. Hygroskopische Platten (aus Alkohol). F: 110,5° (DATTA, CHOUDHURY, *Am. Soc.* **38**, 1082). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. — $C_7H_9N + HClO_4$. F: 120° (DATTA, CHATTERJEE,

Soc. **115**, 1009). — $C_7H_9N + HNO_3$. Hygroskopische Tafeln (aus Wasser). Sublimiert im Vakuum sehr langsam bei Zimmertemperatur (RÂY, DATTA, *Soc.* **99**, 1476), schneller bei 80—85° (R., D.; NEOGI, *Soc.* **105**, 1273). Schmilzt bei höherer Temperatur unter Bildung von Benzylalkohol (R., D.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Wasser (R., D.; N.). — $C_7H_9N + HBr + AuBr_3$. Rostbraune Krystalle (aus bromwasserstoffhaltigem Alkohol) (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 389). F: 178° (DEHN, DEWEY, *Am. Soc.* **33**, 1597). — $C_7H_9N + HgCl_2$. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: RÂY, DHAR, *Soc.* **103**, 5, 7. — $C_7H_9N + HBr + HgBr_2$. Platten. F: 211° (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 289). — $C_7H_9N + HI + HgI_2$. Hellgelbe Nadeln oder Prismen. F: 134° (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 294). — $C_7H_9N + Hg(NO_3)_2 + H_2O$. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: RÂY, DHAR, DE, *Soc.* **101**, 1553. Zersetzt sich bei 150—160° unter Bildung von Benzaldehyd und anderen Verbindungen (RÂY, RAKSHIT, DATTA, *Soc.* **101**, 618). — $C_7H_9N + HCl + SnCl_2$. Krystalle. Erweicht bei 95° und zersetzt sich bei etwa 210° (DRUCE, *Soc.* **113**, 717). — $2C_7H_9N + 2HCl + SnCl_4$. Schuppen. F: 112° (DR., *Soc.* **113**, 718). — $2C_7H_9N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe Krystalle (GUTBIER, FLURY, *J. pr.* [2] **86**, 159). Färbt sich an der Luft hell gelbgrün. — $2C_7H_9N + 2HBr + TeBr_4$. Bräunlichrote Blättchen (G., FL., *J. pr.* [2] **86**, 165). — $2C_7H_9N + 2HCl + RuCl_4$. Grünlichbraune Nadeln (G., *B.* **44**, 307). — $2C_7H_9N + 2HBr + RuBr_4$. Schwarze Nadeln (G., *B.* **44**, 307). — $2C_7H_9N + 2HCl + OsCl_4$. Dunkelbraunrote monokline Tafeln (G., *B.* **44**, 311). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in verd. Salzsäure. — $2C_7H_9N + 2HBr + OsBr_4$. Fast schwarze Blättchen (aus Alkohol) (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 326). — $2C_7H_9N + 2HCl + PtCl_4$. F: 197° bis 198° (Zers.) (MEYER, *Bl.* [4] **15**, 612). — $2C_7H_9N + 2HBr + PtBr_4$. Gelbrote rhombische (?) Tafeln (aus verd. Bromwasserstoffsäure) (G., *B.* **43**, 3233). F: 257—259° (unkorr.; Zers.).

$C_7H_9N + CHI_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 158° (DEHN, CONNER, *Am. Soc.* **34**, 1412). Beim Behandeln mit Wasser erhält man Benzylaminhydrojodid und Jodoform. — $C_7H_9N + C_2I_4$. Nadeln (aus Chloroform). F: 115° (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 294). Gibt beim Kochen mit Wasser Benzylaminhydrojodid. — Salz der Mesodibrombernsteinsäure $2C_7H_9N + C_4H_4O_4Br_2$. Prismen. F: 149° (unkorr.) (FRANKLAND, *Soc.* **99**, 1778). Verwandelt sich beim Lösen in Alkohol in saures brommaleinsaures Benzylamin. — Salz der Bromfumarsäure $C_7H_9N + C_4H_3O_4Br$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Erwärmen von dl-Dibrombernsteinsäure mit überschüssigem Benzylamin in Alkohol oder Chloroform (FR., *Soc.* **105**, 2883, 2884). Aus Bromfumarsäure und Benzylamin in siedendem Chloroform (FR.). Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 221°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Bei längerem Erhitzen mit Benzylamin und Wasser entsteht dl(?)-Bis-benzylamino-bernsteinsäure. — Neutrales Salz der Brommaleinsäure $2C_7H_9N + C_4H_3O_4Br$. *B.* Bei kurzem Kochen von Mesodibrombernsteinsäure mit Benzylamin in Alkohol (FR., *Soc.* **99**, 1779; **105**, 2880). Tafeln (aus Alkohol). F: 156—157°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Geht beim Erhitzen in alkoh. Lösung in Meso(?)-bis-benzylamino-bernsteinsäure und das saure Benzylaminsalz der Brommaleinsäure über (FR., *Soc.* **105**, 2881). — Saures Salz der Brommaleinsäure $C_7H_9N + C_4H_3O_4Br$. *B.* Beim Auflösen von neutralem mesodibrombernsteinsaurem Benzylamin in Alkohol (FR., *Soc.* **99**, 1779). Tafeln und Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Wird durch Erhitzen mit Benzylamin in Alkohol auf dem Wasserbad in saures meso(?)-α.α'-bis-benzylamino-bernsteinsaures Benzylamin verwandelt. — Salz der d-Camphersäure $2C_7H_9N + C_{10}H_{16}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. F: 188—189° (HILDITCH, *Soc.* **99**, 231, 237). $[\alpha]_D^{20}$: +16,9° (in Alkohol; c = 5), +17,2° (in Alkohol; c = 2,5). — Neutrales Salz der d-Weinsäure $2C_7H_9N + C_4H_6O_6$. Nadeln. F: 112° (H., *Soc.* **99**, 231, 237). $[\alpha]_D^{20}$: +18,3° (in Wasser; c = 5), +17,4° (in Wasser; c = 2,5) (H.); $[\alpha]_D^{15}$: +17,4° (in Wasser; c = 3,6) (CASALE, *R. A. L.* [5] **26** I, 436; *G.* **47** I, 194). — Saures Salz der d-Weinsäure $C_7H_9N + C_4H_6O_6$. $[\alpha]_D^{15}$: +16,6° (in Wasser; c = 2,6) (C.). — Salz der [d-Campher]-π-sulfonsäure. Rötliche Schuppen. Wird bei 230° dunkel, ohne zu schmelzen (H., *Soc.* **99**, 231, 237). $[\alpha]_D^{20}$: +22,0° (in Chloroform; c = 5).

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Benzylamin.

Verbindung $C_{11}H_{16}O_4N_3$. Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol bestimmt. — *B.* Aus Äthylennitrosit (Ergw. Bd. I, S. 77) und Benzylamin in Alkohol (SSIDORENKO, Ж. **45**, 1601; *C.* **1914** I, 1069). — Prismen (aus Alkohol). Rhombisch (FEDOROW, *Z. Kr.* **54**, 40). — Zersetzt sich spontan (Ss.).

Verbindung $C_{22}H_{22}O_2N_4$. *B.* Entsteht neben N-Amino-urazol (Syst. No. 3888) beim Schütteln einer 60%igen wäßrigen Lösung von Benzylamin mit einer Lösung von N.N'-Dichlor-harnstoff (DATTA, GUPTA, *Am. Soc.* **35**, 1185). — Krystalle (aus Aceton). F: 146°.

Funktionelle Derivate des Benzylamins.

Kupplungsprodukte aus Benzylamin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-Verbindungen.

Methylbenzylamin $C_8H_{11}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 1019)*. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von Benzal-methylamin in wäßrig-alkoholischer Natriumacetat-Lösung an einer Blei-Kathode (BRAND, HÖING, *Z. El. Ch.* **18**, 749). — $D_{15}^{18,5}$: 0,9450; Dielektr.-Konst.

bei 19,1°: 4,38 (λ = 60 cm) (DOBROSSERDOW, Ж. **43**, 124; *C.* **1911** I, 955). Zur Dissoziation in Alkohol vgl. RIMBACH, VOLK, *Ph. Ch.* **77**, 402. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Allylbromid in Alkohol bei 40°: THOMAS, *Soc.* **103**, 598. — $C_8H_{11}N + HClO_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 59—60° (DATTA, CHOUDHURY, *Am. Soc.* **38**, 1082). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Ist leicht entflammbar. — $C_8H_{11}N + HBr + AuBr_3$. Carminrotes Krystallpulver (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 390). — $C_8H_{11}N + HgCl_2$. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: RÂY, DHAR, *Soc.* **103**, 5, 7. — $2C_8H_{11}N + Hg(NO_3)_2$. Krystalle (RÂY, RAKSHIT, DATTA, *Soc.* **101**, 619). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: RÂY, DHAR, DE, *Soc.* **101**, 1553. — $2C_8H_{11}N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbgrüne monokline(?) Nadeln (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 180). — $2C_8H_{11}N + 2HBr + TeBr_4$. Orangerote Prismen (G., FL., *Z. anorg. Ch.* **86**, 194). — $2C_8H_{11}N + 2HBr + OsBr_4$. Tiefbraune Krystalle (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 317). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + IrCl_4$. Schwarzbraune Nadeln (aus verd. Salzsäure) (G., OTTENSTEIN, *Z. anorg. Ch.* **89**, 346). — $2C_8H_{11}N + 2HBr + PtBr_4$. Dunkelrote Prismen. Ziemlich schwer löslich (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 422).

Dimethylbenzylamin $C_9H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 1019)*. *B.* Aus Benzylchlorid und Dimethylamin in Benzol oder aus Benzylbromid und Dimethylamin in Äther unter Kühlung (TIFFENEAU, FUHRER, *Bl.* [4] **15**, 168). — Kp_{14}: 67—68°; Kp: 178° (unkorr.). D^0: 0,915. — Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat im Einschlußrohr auf 200° erhält man N.N-Dimethyl-acetamid und Benzylacetat. Beim Erwärmen mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad entstehen N.N-Dimethyl-benzamid und Benzylchlorid. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Aceton). F: 175°. — Hydrojodid. Krystallmasse.

Trimethylbenzylammoniumhydroxyd $C_{10}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ *(S. 1020)*. — Chlorid $C_{10}H_{16}N \cdot Cl$. Krystalle (aus Aceton). F: 243° (TIFFENEAU, FUHRER, *Bl.* [4] **15**, 168). — Jodid $C_{10}H_{16}N \cdot I$. F: 178—179°.

Äthylbenzylamin $C_9H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ *(S. 1020)*. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Hydrierung von Benzal-äthylamin in Gegenwart von Nickel bei 200—215° (MAILHE, *Bl.* [4] **25**, 322). Entsteht in geringer Menge aus Äthyliden-benzylamin (erhalten aus Benzylamin und Acetaldehyd) bei Reduktion unter den gleichen Bedingungen (M.). — $D_{15}^{16,7}$: 0,9350; Dielektr.-Konst. bei 19,5°: 4,3 (λ = 60 cm) (DOBROSSERDOW, Ж. **43**, 124; *C.* **1911** I, 955). — $C_9H_{13}N + HI$. Blättchen. Zersetzt sich bei 126° (WEDEKIND, NEY, *B.* **45**, 1314). — $C_9H_{13}N + HClO_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 81,5° (DATTA, CHOUDHURY, *Am. Soc.* **38**, 1082). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Ist leicht entflammbar. — $C_9H_{13}N + HBr + AuBr_3$. Blutrote Prismen (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 390). — $C_9H_{13}N + HgCl_2$. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: RÂY, DHAR, *Soc.* **103**, 6, 7. — $2C_9H_{13}N + Hg(NO_3)_2$. Weiße Masse (RÂY, RAKSHIT, DATTA, *Soc.* **101**, 619). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: RÂY, DHAR, DE, *Soc.* **101**, 1553. — $2C_9H_{13}N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe Prismen. Rhombisch(?) (G., FLURY, *J. pr.* [2] **86**, 154, 160). Färbt sich an der Luft oberflächlich grüngelb. — $2C_9H_{13}N + 2HBr + TeBr_4$. Rote Krystalle. Rhombisch(?) (G., FL., *J. pr.* [2] **86**, 154, 165). — $2C_9H_{13}N + 2HBr + OsBr_4$. Schwarzbraune Krystalle (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 318). — $2C_9H_{13}N + 2HCl + IrCl_4$. Schwarze Nadeln (G., OTTENSTEIN, *Z. anorg. Ch.* **89**, 347). — $2C_9H_{13}N + 2HBr + PtBr_4$. Hellrote Blättchen und Nadeln (G., *B.* **43**, 3233). F: ca. 177° (unkorr.).

Methyläthylbenzylamin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylbenzylamin, Methyljodid und Kaliumhydroxyd (WEDEKIND, NEY, *B.* **45**, 1312). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 194—196°. — $C_{10}H_{15}N + HCl$.

Diäthylbenzylamin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 1021)*. *B.* Beim Behandeln von Diäthylbenzylcinnamylammoniumchlorid mit Natriumamalgam in Wasser (EMDE, SCHELLBACH, *Ar.* **249**, 122). — Kp: 211—212° (NOELTING, KREGCZY, *Bl.* [4] **19**, 336), 212° (E., SCH.). Einfluß auf die optische Drehung und Löslichkeit der d-Camphocarbonsäure in m-Xylol: BREDIG, *Z. El. Ch.* **24**, 293. Diäthylbenzylamin beschleunigt die Kohlendioxyd-Abspaltung aus d-Camphocarbonsäure in m-Xylol (BR.). — Beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure bei höchstens 5° erhält man ca. 15—20% Diäthyl-[2-nitro-benzyl]-amin, 35—40% Diäthyl-[3-nitro-benzyl]-amin und 40—45% Diäthyl-[4-nitro-benzyl]-amin (N., KR.). — $C_{11}H_{17}N + HCl + AuCl_3$. F: 79° (E., SCH.). — $2C_{11}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser), F: 200°, zersetzt sich oberhalb 208° (E., SCH.); gelbrote Platten, F: 199—200° (Zers.) (WENZEL, *M.* **38**, 276).

Methylpropylbenzylamin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methylbenzylamin, Propyljodid und Kaliumhydroxyd (WEDEKIND, NEY, *B.* **45**, 1312). — Kp: 215—217°.

Äthylpropylbenzylamin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Äthylbenzylamin mit Propyljodid und Kaliumhydroxyd (WEDEKIND, NEY, *B.* **45**, 1313). — Kp: 222—225°.

Äthylisopropylbenzylamin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Äthylbenzylamin, Isopropyljodid und Kaliumhydroxyd (WEDEKIND, NEY, *B.* **45**, 1314). — Kp: 212—215°. — Gibt beim Behandeln mit Chlorwasserstoff das Hydrochlorid des Äthylbenzylamins.

Äthylbutylbenzylamin $C_{13}H_{21}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylbenzylamin, Butyljodid und Kaliumhydroxyd (WEDEKIND, NEY, *B.* **45**, 1313). — Kp: 238° bis 240°.

Äthylisobutylbenzylamin $C_{13}H_{21}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Äthylbenzylamin, Isobutyljodid und Kaliumhydroxyd (WEDEKIND, NEY, *B.* **45**, 1314). — Kp: 232—234°.

Isoamylbenzylamin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_5H_{11}$ *(S. 1022)*. *B.* Beim Kochen von Isoamylamin mit Benzaldehyd und Ameisensäure, neben Isoamyldibenzylamin (ISHIZAKA, *B.* **47**, 2456). — Kp: ca. 240°. — $C_{12}H_{19}N + HCl$. Krystalle.

Methylisoamylbenzylamin $C_{13}H_{21}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_5H_{11}$. *B.* Entsteht in sehr geringer Menge, wenn man Methylisoamyldibenzylammoniumjodid mit Silberoxyd in die quaternäre Base überführt und diese erhitzt (ISHIZAKA, *B.* **47**, 2458). — Kp_{12}: 107° bis 109°. — $C_{13}H_{21}N + HCl$. Krystalle. F: 198—199°. Löslich in Wasser.

Methylvinylbenzylamin $C_{10}H_{13}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Methyl-[β-oxy-äthyl]-benzyl-amin mit Phosphorpentoxyd im Rohr auf 200° (MANNICH, KUPHAL, *Ar.* **250**, 542). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Essigester + Alkohol). F: 218° bis 220°. — $2C_{10}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen. F: 215—216° (Zers.).

Methylallylbenzylamin $C_{11}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Behandeln von Methylallyldibenzylammoniumjodid mit Natriumamalgam in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (EMDE, SCHELLBACH, *Ar.* **249**, 116). — Kp_{760}: 255—256°. — $2C_{11}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 139°.

Methylpropylallylbenzylammoniumhydroxyd $C_{14}H_{23}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(CH_2\cdot C_2H_5)(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot OH$. — Chlorid $C_{14}H_{22}N\cdot Cl$. *B.* Aus Methylallylbenzylamin und Propylchlorid auf dem Wasserbad (EMDE, SCHELLBACH, *Ar.* **249**, 117). — Schuppen (aus Wasser oder Alkohol). F: 279°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Beim Erwärmen der konzentrierten wäßrigen Lösung mit Natriumamalgam auf dem Wasserbad entstehen Methylpropylallylamin und Toluol.

Cyclohexylbenzylamin $C_{13}H_{19}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_{11}$ *(S. 1023)*. *B.* Durch Überleiten von Benzylalkohol und Cyclohexylamin über Thoriumoxyd bei 320° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **153**, 1207; M., *Ch. Z.* **34**, 1202). — Kp_{80}: 195°. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

Phenylbenzylamin, Benzylanilin $C_{13}H_{13}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 1023)*. *B.* Beim Erhitzen von Anilin mit Benzylalkohol und einer geringen Menge Jod im Einschlußrohr auf 240° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 32). Bei der elektrolytischen Reduktion von Benzalanilin in einem Gemisch aus Essigester, verd. Alkohol und Kaliumacetat (LAW, *Soc.* **101**, 156). Beim Überleiten von Benzalanilin mit Aceton-Dampf und Wasserstoff über Nickel bei 220—230° (MAILHE, *Bl.* [4] **25**, 321; *A. ch.* [9] **13**, 195). — *Darst.* Man läßt 127 g Benzylchlorid im Laufe von 1,5—2 Stunden in ein auf 90—95° erwärmtes Gemisch aus 372 g Anilin, 105 g Natriumdicarbonat und 100 cm³ Wasser einfließen und kühlt das Reaktionsgemisch nach 4 Stunden ab (Organic Syntheses, Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 97).

F: 35,5° (ISAAC, *C.* **1910** II, 1703), 35,6° (E. A. BLOCK, *Ph. Ch.* **82**, 412), 35,7° (HASSELBLATT, *Ph. Ch.* **83**, 31 Anm. 5), 35,8° (H. BLOCK, *Ph. Ch.* **78**, 401), 36,0° (PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] **13**, 209; vgl. MAILHE, *Bl.* [4] **25**, 322; *A. ch.* [9] **13**, 195; Organic Syntheses, Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 97). Krystallisationsgeschwindigkeit: H. Druckabhängigkeit des Schmelzpunkts für Drucke bis 3000 kg/cm²: E. A. BLOCK. D^{36}: 1,0586 (VANSTONE, *Soc.* **103**, 1837); D^{40}_{4}: 1,038 (THOLE, *Soc.* **103**, 320); Dichte der festen Substanz zwischen 11° und 24°, der flüssigen Substanz zwischen 16° und 41°: H. BL., *Ph. Ch.* **78**, 401. Volumenänderung beim Schmelzen: H. BL. Viscosität bei 55°: 0,05388 g/cm sec (TH.); bei 130°: 0,01203 g/cm sec (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1014). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, MCCLELAND, *Soc.* **101**, 1517. Benzylanilin ist triboluminescent (OSTROMYSSLENSKI, Ж. **42**, 595; *C.* **1910** II, 1525). — Krystallisationsgeschwindigkeit der Gemische von Benzylanilin mit Benzalanilin und Azobenzol: H., *Ph. Ch.* **83**, 35. Thermische Analyse der binären Systeme mit Dibenzyl (Eutektikum bei 19° und 32,5 Gew.-% Dibenzyl), Stilben (Eutektikum bei 32° und 5 Gew.-% Stilben), Tolan (Eutektikum bei 27° und 38 Gew.-% Tolan), Phenylbenzyläther (Eutektikum bei 17° und 44,5 Gew.-% Phenylbenzyläther) und mit Hydrazobenzol: PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] **13**, 209; mit Benzoin (Eutektikum bei 32,4° und 2,2 Mol-% Benzoin): VANSTONE, *Soc.* **103**, 1828; mit Benzalanilin (Eutektikum bei 10° und 63,5 Gew.-% Benzylanilin): P., N.; vgl. H., *Ph. Ch.* **83**, 32; mit Azobenzol: P., N.; H.; ISAAC, *C.* **1910** II, 1703.

Beim Überleiten des Dampfes von Benzylanilin über einen rotglühenden Platindraht entsteht Acridin (MEYER, HOFMANN, *M.* **37**, 698). Benzylanilin gibt in Eisessig bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Platin Cyclohexyl-hexahydrobenzyl-amin neben geringeren Mengen Cyclohexylamin und Hexahydrotoluol (SKITA, *B.* **48**, 1695).

$C_{13}H_{13}N + HBr + AuBr_3$. Ockerfarbige Krystalle (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 378). — $2C_{13}H_{13}N + 2HBr + TeBr_4$. Ziegelrote monokline Krystalle (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 187). — $2C_{13}H_{13}N + 2HCl + PdCl_2$. Gelbbraune, monokline (?) Krystalle (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 139). — $2C_{13}H_{13}N + 2HBr + OsBr_4$. Dunkelrotbraune Nadeln oder schwarze Tafeln (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 324). — $2C_{13}H_{13}N + 2HBr + PtBr_4$. Dunkelrote Krystalle (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 423). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{13}H_{13}N + C_6H_3O_6N_3$. Tiefrote Tafeln (aus Alkohol). F: 92° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 788).

[2.4-Dinitro-phenyl]-benzylamin, N-Benzyl-2.4-dinitro-anilin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ *(S. 1024)*. Goldgelbe Blättchen. F: 126° (MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1307). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: M., M., P., *Soc.* **107**, 1311.

Methylphenylbenzylamin, Methylbenzylanilin $C_{14}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ *(S. 1024)*. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **7**, 23; *A. ch.* [8] **19**, 59. — Verhalten gegen Quecksilberchlorid: KOMATSU, *C.* **1913** I, 799. — $C_{14}H_{15}N + 2HCl$. F: ca. 37° (EPHRAIM, HOCHULI, *B.* **48**, 630). Dampfdruck des Chlorwasserstoffs zwischen 0° (11 mm) und 59,5° (536 mm): E., H. — Hydrobromid. Vgl. hierüber E., H., *B.* **48**, 635. — $C_{14}H_{15}N + 2HI$. Schmilzt zwischen 25° und 65° (E., H.). Dampfdruck des Jodwasserstoffs zwischen 0° (59 mm) und 65° (594 mm): E., H. — $2C_{14}H_{15}N + 2HCl + CdCl_2$. Prismen (aus Alkohol). Löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther (K.). — $2C_{14}H_{15}N + 2HCl + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol) (K.). — $2C_{14}H_{15}N + HgCl_2 + HgO$. Nadeln (aus Alkohol) (K.). — $2C_{14}H_{15}N + 2HBr + TeBr_4$. Orangefarbene Prismen (GUTBIER, FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 187). — $2C_{14}H_{15}N + H_4Fe(CN)_6$. Krystallpulver (K.). — $2C_{14}H_{15}N + 2HBr + OsBr_4$. Schwarze Krystalle (aus Alkohol) (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 325). — $2C_{14}H_{15}N + 2HBr + PtBr_4$. Rote Krystalle (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 423). — Pikrat $C_{14}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 103—103,5° (K.), 109° (SINGH, *Soc.* **109**, 790).

Methyl-[4-nitro-phenyl]-benzylamin, N-Methyl-N-benzyl-4-nitro-anilin $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus N-Benzyl-4-nitro-anilin und Dimethylsulfat bei 100° (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **107**, 619). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 68—69°.

Dimethylphenylbenzylammoniumhydroxyd $C_{15}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(C_6H_5) \cdot OH$ *(S. 1025)*. Beim Erhitzen des Hydroxyds in wäßr. Lösung (KOMATSU, *C.* **1913** I, 800) oder beim Kochen des Chlorids mit Natriumäthylat-Lösung (VORLÄNDER, SPRECKELS, *B.* **52**, 310) entsteht Dimethylanilin. Beim Behandeln mit Natriumamalgam und Wasser erhält man Dimethylanilin und Toluol (EMDE, *Ar.* **249**, 108). Bei Einw. von Natrium und Alkohol auf das Chlorid entstehen Dimethylanilin und Äthylbenzyläther (E.). Überführung des Chlorids in eine Monosulfonsäure und eine Disulfonsäure: BASF, D. R. P. 233328; *C.* **1911** I, 1265; *Frdl.* **10**, 138. — Chlorid $C_{15}H_{18}N \cdot Cl$. Schmilzt wasserfrei bei 116° (E.). — Bromid $C_{15}H_{18}N \cdot Br$. Kinetik der Bildung aus Dimethylanilin und Benzylbromid in Chloroform bei 0° und 25°: v. HALBAN, *Ph. Ch.* **77**, 731; zwischen 15° und 50°: WEDEKIND, PASCHKE, *Ph. Ch.* **82**, 320, 322. — Jodid $C_{15}H_{18}N \cdot I$. F: 164° (SINGH, *Soc.* **109**, 789). Löslich in Chloroform, Aceton und heißem Alkohol (K.). — $C_{15}H_{18}N \cdot ClO_3$. Krystalline, hygroskopische Masse. Zersetzt sich bei 137° (DATTA, CHOUDHURY, *Am. Soc.* **38**, 1085). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich langsam beim Aufbewahren. Explodiert bei Berührung mit konz. Schwefelsäure. — $C_{15}H_{18}N \cdot Cl + AuCl_3$. Rotgelbe Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 97—98° (Zers.) (E.). — $C_{15}H_{18}N \cdot Cl + CdCl_2$. Nadeln. F: 159° (E.). — $2C_{15}H_{18}N \cdot Cl + PtCl_4$. Rötliche Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 181° (Zers.) (E.). Unlöslich in Alkohol und kaltem Wasser (K.).

Dimethyl-[4-brom-phenyl]-benzyl-ammoniumhydroxyd $C_{15}H_{18}ONBr = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(C_6H_4Br) \cdot OH$ *(S. 1026)*. — Bromid $C_{15}H_{17}BrN \cdot Br$. Krystalle mit $1\,CHBr_3$ (aus Bromoform) (v. HALBAN, *Ph. Ch.* **77**, 732).

Äthylphenylbenzylamin, Äthylbenzylanilin $C_{15}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$ *(S. 1026)*. D_4^{16}: 1,001; Viscosität bei 55°: 0,0477 g/cm sec (THOLE, *Soc.* **103**, 320). — $2C_{15}H_{17}N + 2HCl + CdCl_2$. Nadeln. Löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther (KOMATSU, *C.* **1913** I, 800). — $2C_{15}H_{17}N + 2HCl + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (K.). — $2C_{15}H_{17}N + HgCl_2 + HgO$. Krystalle. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser (K.). — $2C_{15}H_{17}N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe monokline Krystalle (GUTBIER, FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 176). — $2C_{15}H_{17}N + 2HBr + TeBr_4$. Rote Krystalle (G., FL., *Z. anorg. Ch.* **86**, 188). — $2C_{15}H_{17}N + H_4Fe(CN)_6$. Hellgrünes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser (K.). — $2C_{15}H_{17}N + 2HBr + OsBr_4$. Schwarze monokline (?)

Krystalle (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 325). — Pikrat $C_{15}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Kanariengelbe Prismen (aus Alkohol). F: 111—112° (K.).

Äthyl-[4-nitroso-phenyl]-benzylamin, N-Äthyl-N-benzyl-4-nitroso-anilin, p-Nitroso-äthylbenzylanilin $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot NO$ *(S. 1026)*. Beim Behandeln mit Na_2SO_3 in Wasser und nachfolgenden Kochen der entstandenen Lösung mit Salzsäure entsteht N-Äthyl-N-benzyl-phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(x) (Syst. No. 1923) (WEILER-TER MEER, D. R. P. 264927; *C.* **1913** II, 1440; *Frdl.* **11**, 165).

dl-Methyläthylphenylbenzylammoniumhydroxyd $C_{16}H_{21}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot(C_2H_5)(C_6H_5)\cdot OH$ *(S. 1027)*. Gibt beim Erhitzen in wäßr. Lösung Methyläthylanilin (KOMATSU, *C.* **1913** I, 800). — Jodid $C_{16}H_{20}N\cdot I$. Löslich in Chloroform und heißem Alkohol. — $2C_{16}H_{20}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 160,5—161°. Schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser.

Diäthylphenylbenzylammoniumhydroxyd $C_{17}H_{23}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2(C_6H_5)\cdot OH$ *(S. 1027)*. — Jodid $C_{17}H_{22}N\cdot I$. Chloroformhaltige Krystalle (aus Chloroform) (v. HALBAN, *Ph. Ch.* **77**, 732). Kinetik des Zerfalls in Chloroform-Lösung und in Tetrachloräthan-Lösung mit und ohne Zusatz von Diäthylphenylbenzylammoniumnitrat und Methyldiäthylphenylammoniumjodid: v. H., *Ph. Ch.* **77**, 727. — Chlorat $C_{17}H_{22}N\cdot ClO_3$. Krystalle. F: 77° (DATTA, CHOUDHURY, *Am. Soc.* **38**, 1085). Löslich in Alkohol und Wasser. Ist entflammbar. Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft. Schäumt bei 125° auf. — $C_{17}H_{22}N\cdot Br + CuBr$. Hellgelbes zähes Öl. Zersetzt sich allmählich bei Zimmertemperatur (D., SEN, *Am. Soc.* **39**, 758). — $C_{17}H_{22}N\cdot Cl + PbCl_2$. Graubraunes Pulver (D., S., *Am. Soc.* **39**, 755). — $C_{17}H_{22}N\cdot Cl + BiCl_3$. Hellgelbes Öl (D., S., *Am. Soc.* **39**, 756).

Propylphenylbenzylamin, Propylbenzylanilin $C_{16}H_{19}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei Einw. von Zink oder Magnesium auf das Jodid des N-Phenyl-N-benzyl-hydrazinhydroxypropylats (Syst. No. 2070) in Methanol (SINGH, *Soc.* **109**, 791). — Pikrat $C_{16}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 145—146°.

Methylpropylphenylbenzylammoniumhydroxyd $C_{17}H_{23}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(CH_2\cdot C_2H_5)(C_6H_5)\cdot OH$.

a) dl-Methylpropylphenylbenzylammoniumhydroxyd *(S. 1028)*. Gibt beim Erhitzen in wäßr. Lösung Methylpropylanilin (KOMATSU, *C.* **1913** I, 800). — Bromid $C_{17}H_{22}N\cdot Br$. Kryoskopisches Verhalten in Bromoform: WEDEKIND, PASCHKE, *B.* **44**, 3073; vgl. W., P., *B.* **45**, 1449. Kinetik des Zerfalls in verschiedenen Lösungsmitteln bei 35°: v. HALBAN, *Ph. Ch.* **77**, 722. — Jodid $C_{17}H_{22}N\cdot I$. Prismen (aus Alkohol). F: 143° (K.). Kryoskopisches Verhalten in Bromoform: W., P., *B.* **44**, 3073; vgl. W., P., *B.* **45**, 1449. Kinetik des Zerfalls in Chloroform-Lösung mit und ohne Zusatz von Methylpropylphenylbenzylammoniumnitrat: v. HALBAN, *Ph. Ch.* **77**, 726. — $2C_{17}H_{22}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 159—160° (K., *C.* **1913** I, 800; *Chem. N.* **112**, 239). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

b) d-Methylpropylphenylbenzylammoniumhydroxyd *(S. 1028)*. — Bromid. Kinetik des Zerfalls in verschiedenen Lösungsmitteln bei 35°: WEDEKIND, PASCHKE, *B.* **44**, 1406. — Jodid $C_{17}H_{22}N\cdot I$. Plättchen (aus Alkohol). F: 148°; $[\alpha]_D^{18}$: +90° (in Alkohol; c = 0,4) (KOMATSU, *Chem. N.* **112**, 209, 239). Kinetik der Zersetzung in Chloroform bei Gegenwart von Methylpropylphenylbenzylammoniumnitrat: W., P., *Ph. Ch.* **82**, 318. — $2C_{17}H_{22}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 163—164° (K., *Chem. N.* **112**, 239).

c) l-Methylpropylphenylbenzylammoniumhydroxyd *(S. 1028)*. — Bromid $C_{17}H_{22}N\cdot Br$. Prismen (aus Alkohol). F: 166—167° (KOMATSU, *Chem. N.* **112**, 210, 239). $[\alpha]_D^{18}$: —114° (in Alkohol; c = 0,46). Leichter löslich als das Jodid. — Jodid $C_{17}H_{22}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 146—147° (K., *Chem. N.* **112**, 210, 239). $[\alpha]_D^{18}$: —94° (in Alkohol; c = 0,41). Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol und Aceton. — $2C_{17}H_{22}N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 163,5—164° (K., *Chem. N.* **112**, 210, 239). — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{17}H_{22}N\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{14}OBr$. Nadeln mit $1C_4H_8O_2$ (aus Essigester). Wird bei 80° trübe unter Entweichen des Krystall-Essigesters; hat keinen scharfen Schmelzpunkt [1]) (K., *Chem. N.* **112**, 209, 232). $[\alpha]_D^{18}$: —2,57° (in Wasser; c = 2,5). Löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Wasser, unlöslich in Äther.

Äthylpropylphenylbenzylammoniumhydroxyd $C_{18}H_{25}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)(CH_2\cdot C_2H_5)(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Äthylpropylanilin und Benzyljodid (KOMATSU, *C.* **1913** I, 801). — Die freie Base gibt beim Erhitzen in wäßr. Lösung Äthylpropylanilin. — Jodid $C_{18}H_{24}N\cdot I$. Prismen (aus Alkohol). F: 108—109°. — $2C_{18}H_{24}N\cdot Cl + PtCl_4$. Bräunlichgelbe Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol.

dl-Methylbutylphenylbenzylammoniumhydroxyd $C_{18}H_{25}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)(C_6H_5)\cdot OH$ *(S. 1029)*. Die freie Base gibt beim Erhitzen in wäßr. Lösung Methylbutylanilin (KOMATSU, *C.* **1913** I, 800). — Jodid $C_{18}H_{24}N\cdot I$. Löslich in Chloroform,

---

[1]) Vgl. die abweichende Angabe im *Hptw.*

Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther. — $2C_{18}H_{24}N\cdot Cl+PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 139—140°. Unlöslich in Alkohol.

dl - Methylisobutylphenylbenzylammoniumhydroxyd $C_{18}H_{25}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)[CH_2\cdot CH(CH_3)_2](C_6H_5)\cdot OH$ *(S. 1030)*. Die freie Base gibt beim Erhitzen in wäßr. Lösung Methylisobutylanilin (KOMATSU, *C.* 1913 I, 800). — Jodid $C_{18}H_{24}N\cdot I$. Prismen (aus Alkohol). F: 125—126° (K.). Kryoskopisches Verhalten in Bromoform: WEDEKIND, PASCHKE, *B.* 44, 3073; vgl. W., P., *B.* 45, 1450. — $2C_{18}H_{24}N\cdot Cl+PtCl_4$. Bräunlichgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 147—148° (K.). Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol.

dl - Methylisoamylphenylbenzylammoniumhydroxyd $C_{19}H_{27}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(C_5H_{11})(C_6H_5)\cdot OH$ *(S. 1031)*. Die freie Base gibt beim Erhitzen in wäßr. Lösung Methylisoamylanilin (KOMATSU, *C.* 1913 I, 800). — Jodid $C_{19}H_{26}N\cdot I$. Vgl. dazu K. — $2C_{19}H_{26}N\cdot Cl+PtCl_4$. Bräunlichgelbe Nadeln. F: 159—160°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

Methylallylphenylbenzylammoniumhydroxyd $C_{17}H_{21}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(CH_2\cdot CH:CH_2)(C_6H_5)\cdot OH$.

a) dl-Methylallylphenylbenzylammoniumhydroxyd *(S. 1031)*. Gibt beim Erhitzen in wäßr. Lösung Methylallylanilin (KOMATSU, *C.* 1913 I, 800). — Bromid $C_{17}H_{20}N\cdot Br$. Kryoskopisches Verhalten in Bromoform: WEDEKIND, PASCHKE, *B.* 44, 3073; vgl. W., P., *B.* 45, 1449; in Wasser: W., P., *B.* 44, 3076. Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol und dessen Gemischen mit Chloroform und Äthylendibromid: W., P., *B.* 44, 1408. Kinetik des Zerfalls in Bromoform-Lösung: W., P., *B.* 44, 3078. — Jodid $C_{17}H_{20}N\cdot I$. Zum Schmelzpunkt vgl. K. Elektrische Leitfähigkeit in Chloroform und Änderung der Leitfähigkeit mit der Zeit: W., P., *B.* 44, 3080. Geschwindigkeit des Zerfalls in Chloroform-Lösung: W., P., *B.* 44, 1413; vgl. a. W., P., *B.* 44, 3080. — $2C_{17}H_{20}N\cdot Cl+PtCl_4$. Gelbbraune Nadeln (aus Wasser). F: 133—134° (K.).

b) d-Methylallylphenylbenzylammoniumhydroxyd *(S. 1032)*. Drehungsvermögen in einem Methanol-Alkohol-Chloroform-Gemisch: WEDEKIND, PASCHKE, *B.* 44, 1414. — Bromid $C_{17}H_{20}N\cdot Br$. Zum Schmelzpunkt und Drehungsvermögen vgl. KOMATSU, *Chem. N.* 112, 262. — Jodid $C_{17}H_{20}N\cdot I$. Zum Schmelzpunkt und Drehungsvermögen vgl. K. $[\alpha]_D^{17}$: +56,3° (in Chloroform; c = 1); Rotationsdispersion in Chloroform: REILLY, *Soc.* 111, 23. — $C_{17}H_{20}N\cdot I+HgI_2$. Zum Schmelzpunkt und Drehungsvermögen vgl. K. — $2C_{17}H_{20}N\cdot Cl+PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 149—150° (K.). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{17}H_{20}N\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{15}O$. Zum Schmelzpunkt und Drehungsvermögen vgl. K. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{17}H_{20}N\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{14}OBr$. Krystalle (aus Essigester). F: 155—159° (Zers.) (REILLY, *Soc.* 111, 24). $[\alpha]_D^{17}$: +81,5° (in Wasser; c = 0,55). Rotationsdispersion in Wasser: R. Sehr leicht löslich in Chloroform und Alkohol, löslich in Aceton und Wasser, schwer löslich in Essigester, unlöslich in Petroläther. Racemisiert sich in Wasser sehr langsam. Zersetzt sich beim Kochen in wäßr. Lösung. — Salz der α-Brom-[l-campher]-π-sulfonsäure $C_{17}H_{20}N\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{14}OBr$. Krystalle (aus Essigester). F: 146° bis 148° (Zers.) (R., *Soc.* 111, 26). $[\alpha]_D^{20}$: —20,5° (in Wasser; c = 0,4). Rotationsdispersion in Wasser: R.

c) l-Methylallylphenylbenzylammoniumhydroxyd *(S. 1032)*. — Bromid $C_{17}H_{20}N\cdot Br$. Vgl. hierüber KOMATSU, *Chem. N.* 112, 262. — Jodid $C_{17}H_{20}N\cdot I$. Zum Schmelzpunkt und Drehungsvermögen vgl. K. $[\alpha]_D^{15}$: —56,2° (in Chloroform; c = 0,4) (REILLY, *Soc.* 111, 27). Rotationsdispersion in Chloroform: R. — $C_{17}H_{20}N\cdot I+HgI_2$. Gelbe Plättchen (aus Essigester). F: 120° (K.). Drehungsvermögen: K. — Salz der [l-Campher]-β-sulfonsäure $C_{17}H_{20}N\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{15}O$. Zum Schmelzpunkt und Drehungsvermögen vgl. K., *Chem. N.* 112, 253. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure. F: 147—149° (REILLY, *Soc.* 111, 28). $[\alpha]_D^{17}$: +20,3° (in Wasser; c = 0,8). Rotationsdispersion in Wasser: R. — Salz der α-Brom-[l-campher]-π-sulfonsäure. $[\alpha]_D^{20}$: —81,2° (in Wasser; c = 0,4). Rotationsdispersion in Wasser: R.

o-Tolyl-benzylamin, Benzyl-o-toluidin $C_{14}H_{15}N=C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 1033)*. *B.* Bei der Hydrierung von Benzal-o-toluidin in Gegenwart von Nickel bei 220—230° (MAILHE, *Bl.* [4] 25, 323; *A. ch.* [9] 13, 195). Bei der elektrolytischen Reduktion von Benzal-o-toluidin in einem Gemisch aus Essigester, verd. Alkohol und Kaliumacetat (LAW, *Soc.* 101, 158). — F: 62° (L.), 55° (M.). Kp: 300—305° (M.). — $C_{14}H_{15}N+HCl$. F: 165° bis 166° (L.).

m-Tolyl-benzylamin, Benzyl-m-toluidin $C_{14}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von Benzal-m-toluidin in einem Gemisch aus Essigester, verd. Alkohol und Kaliumacetat (LAW, *Soc.* 101, 158). — Kp_{760}: 315—317°. — $C_{14}H_{15}N+HCl$. Krystalle. F: 199—200°.

p-Tolyl-benzylamin, Benzyl-p-toluidin $C_{14}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 1034)*. *B.* Entsteht bei der elektrolytischen Reduktion von Benzal-p-toluidin in einem

Gemisch aus Essigester, verd. Alkohol und Kaliumacetat an einer Bleikathode (LAW, *Soc.* **101**, 158). — Kp_{765}: 319° (L.). — $C_{14}H_{15}N + HCl$. Nadeln. F: 181—182° (L.), 181° (v. WALTHER, ROCH, *J. pr.* [2] **87**, 43).

Dibenzylamin $C_{14}H_{15}N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2NH$ *(S. 1035)*. *B.* Man kocht Calciumcyanamid in 70%igem Alkohol mit Benzylchlorid, filtriert und erhitzt das Filtrat nach dem Sättigen mit Chlorwasserstoff im Autoklaven auf 140° (TRAUBE, ENGELHARDT, *B.* **44**, 3152). Dibenzylamin entsteht neben anderen Produkten durch Überleiten eines Gemisches von Benzylalkohol und Ammoniak über Thoriumoxyd bei 370—380° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **153**, 161; M., *Ch. Z.* **34**, 1184). Bei der elektrolytischen Reduktion von Hydrobenzamid an einer Bleikathode in wäßrig-alkoholischer Natriumacetat-Lösung (BRAND, HÖING, *Z. El. Ch.* **18**, 748). — Kp_{12}: 186° (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 151); Kp_{30}: 197,5—198°; Kp_{60}: 218—220° (SMIRNOW, Ж. **43**, 12; *C.* **1911** I, 1683). D_4^{25}: 1,019 (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1014); D_4^0: 1,045; D_4^{25}: 1,024; D_4^{50}: 1,004 (J.); D_4^t zwischen 20° (1,0276) und 75° (0,9844): TURNER, MERRY, *Soc.* **97**, 2074. Viscosität bei 25°: 0,0616, bei 130°: 0,00812 g/cmsec (M., TH., D.). Oberflächenspannung zwischen —18,5° (43,3) und +228° (20,7 dyn/cm): J.; zwischen 20° (40,7) und 75° (34,8 dyn/cm): TU., ME. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, MCCLELAND, *Soc.* **101**, 1517. Geschwindigkeit der Diffusion in Methanol: THOVERT, *C. r.* **150** 270; *Ann. Physique* [9] **2**, 419. Zur Dissoziation in Methanol und Alkohol vgl. RIMBACH, VOLK, *Ph. Ch.* **77**, 402, 403. — Gibt mit 1.5-Dibrom-pentan in Chloroform N.N-Dibenzyl-piperidiniumbromid (SCHOLZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2317). Liefert mit Äthylennitrosit (Ergw. Bd. I, S. 77) in Alkohol bei 60° die Verbindung $C_{16}H_{18}O_2N_2$ (s. u.) (SSIDORENKO, Ж. **45**, 1601; *C.* **1914** I, 1069).

$C_{14}H_{15}N + HCl$. Bei 25° lösen 100 g Wasser 2,17 g, 100 g Chloroform 0,37 g (PEDDLE, TURNER, *Soc.* **103**, 1205). Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: T., *Soc.* **99**, 892. — $C_{14}H_{15}N + HClO_4$ (DATTA, CHATTERJEE, *Soc.* **115**, 1009). — $C_{14}H_{15}N + HNO_2$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt und sublimiert im Vakuum bei ca. 110° (RÂY, DATTA, *Soc.* **99**, 1477). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Wasser. Bei längerem Erhitzen auf 110° entstehen Dibenzylammoniumnitrat, Dibenzylamin und andere Produkte. — $C_{14}H_{15}N + HBr + AuBr_3$. Rotbraune rhombische Blättchen (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 390). Orangefarbenes Pulver. F: 165° (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 290). Unlöslich in Wasser (D.). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren (G., H.). — $C_{14}H_{15}N + HBr + HgBr_2$. Blättchen. F: 145° (D.). — Verbindung mit Trinitromethan $C_{14}H_{15}N + CH(NO_2)_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 160—163° (E. SCHMIDT, *B.* **52**, 412). Zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren. — Salz der Campheroxalsäure $C_{14}H_{15}N + C_{12}H_{16}O_4$. F: 135—136° (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **32**, 1513). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Essigester. Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 3-Dibenzylaminomethylen-campher über.

Verbindung $C_{16}H_{18}O_2N_2$. Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol bestimmt. — *B.* Aus Dibenzylamin und Äthylennitrosit (Ergw. Bd. I, S. 77) in Alkohol bei 60° (SSIDORENKO, Ж. **45**, 1601; *C.* **1914** I, 1069). — Prismen (aus Alkohol). F: 74,6—75,2°.

Methyldibenzylamin $C_{15}H_{17}N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_3$ *(S. 1036)*. *B.* Bei tagelangem Erwärmen von Methyltribenzylammoniumjodid in verd. Alkohol mit Natriumamalgam auf dem Wasserbad (EMDE, SCHELLBACH, *Ar.* **249**, 115).

Dimethyldibenzylammoniumhydroxyd $C_{16}H_{21}ON = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N(CH_3)_2 \cdot OH$ *(S. 1036)*. *B.* Das Jodid entsteht beim Kochen von Tetrabenzyltetrazen (Syst. No. 2248) mit Methyljodid in Benzol (WIELAND, FRESSEL, *A.* **392**, 145). — Jodid $C_{16}H_{20}N \cdot I$. Krystalle (aus Wasser). F: 191°.

Isoamyldibenzylamin $C_{19}H_{25}N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot C_5H_{11}$. *B.* Neben Isoamylbenzylamin beim Kochen von Isoamylamin mit Benzaldehyd und Ameisensäure (ISHIZAKA, *B.* **47**, 2457). — Schwach gelbliche Flüssigkeit. Kp_{19}: 192—194°. — $C_{19}H_{25}N + HCl$. Krystalle. F: 150—155°.

Methylisoamyldibenzylammoniumhydroxyd $C_{20}H_{29}ON = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N(CH_3)(C_5H_{11}) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von Isoamyldibenzylamin mit Methyljodid auf dem Wasserbad (ISHIZAKA, *B.* **47**, 2458). — Die freie Base gibt bei der Destillation Isoamyldibenzylamin neben kleinen Mengen Methylisoamylbenzylamin. — Jodid $C_{20}H_{28}N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 154—155°.

Methylallyldibenzylammoniumhydroxyd $C_{18}H_{23}ON = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N(CH_3)(CH_2 \cdot CH{:}CH_2) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Methyldibenzylamin und Allyljodid bei gewöhnlicher Temperatur (EMDE, SCHELLBACH, *Ar.* **249**, 116). — Das Jodid liefert beim Erwärmen mit Natriumamalgam und verd. Alkohol auf dem Wasserbad Äthylbenzyläther und Methylallylbenzylamin. — Jodid $C_{18}H_{22}N \cdot I$. Tafeln (aus Alkohol). F: 149°. — $2C_{18}H_{22}N \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 169° (Zers.).

Phenyldibenzylamin, Dibenzylanilin $C_{20}H_{19}N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_5$ *(S. 1037)*. *B.* Aus Anilin und Benzylchlorid in Gegenwart von Natriumamid auf dem Wasserbad (MATTER, D.R.P. 301832; *C.* **1918** I, 149; *Frdl.* **13**, 248). Beim Erhitzen von Anilin mit Benzylalkohol

und wenig Jod im Autoklaven auf 260° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 33). — Sulfurierung von Dibenzylanilin und Überführung der entstandenen Disulfonsäure in Azofarbstoffe: Höchster Farbw., D.R.P. 270942; *C.* **1914** I, 1131; *Frdl.* **11**, 381. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $2C_{20}H_{19}N + C_6H_3O_6N_3$. Dunkelrubinrote Prismen. F: 86—87° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1346).

Pikryldibenzylamin, Dibenzylpikramid $C_{20}H_{16}O_6N_4 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus Pikrylchlorid und Dibenzylamin (BUSCH, KÖGEL, *B.* **43**, 1561). — Gelbe Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 173°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, löslich in Äther, schwer in Alkohol.

Methylphenyldibenzylammoniumhydroxyd $C_{21}H_{23}ON = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N(CH_3)(C_6H_5) \cdot OH$ *(S. 1037)*. Gibt beim Erhitzen in wäßr. Lösung Methylbenzylanilin (KOMATSU, *C.* **1913** I, 800). — $2C_{21}H_{22}N \cdot Cl + PtCl_4$. Bräunlichgelbe Nadeln. F: 131—132°. Wenig löslich in Wasser und Alkohol.

p-Tolyl-dibenzyl-amin, Dibenzyl-p-toluidin $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 1038)*. *B.* Aus p-Toluidin und Benzylchlorid in Gegenwart von Natriumamid und etwas Kupferpulver auf dem Wasserbad (MATTER, D.R.P. 301832; *C.* **1918** I, 149; *Frdl.* **13**, 248).

Tribenzylamin $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3N$ *(S. 1038)*. *B.* In sehr geringer Menge beim Überleiten eines Gemisches von Benzylalkohol und Ammoniak über Thoriumoxyd bei 330° bis 380° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **153**, 161; MAI., *Ch. Z.* **34**, 1184). Beim Leiten der Dämpfe von Benzylamin über Kupfer bei ca. 400°, neben anderen Produkten (MAI., *A. ch.* [9] **13**, 189; MAI., DE GODON, *J. Pharm. Chim.* [7] **16**, 229). Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Natriumamid oder von Benzylamin, Benzylchlorid und Natriumamid auf ca. 110° (MATTER, D.R.P. 301450; *C.* **1918** I, 53; *Frdl.* **13**, 247). — Blättchen (aus Äther). F: 92° (MAI., *A. ch.* [9] **13**, 189; MAI., DE G.). D: zwischen 95° (0,9912) und 135° (0,9632): TURNER, MERRY, *Soc.* **97**, 2074. Viscosität bei 130°: 0,0209 g/cmsec (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1014). Oberflächenspannung zwischen 95° (33,3) und 135° (29,5 dyn/cm): TU., ME. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Äther: PURVIS, *Soc.* **105**, 1374. — Liefert mit Benzolsulfochlorid eine Verbindung vom Schmelzpunkt 174—176° (SCHWARTZ, DEHN, *Am. Soc.* **39**, 2451). — $C_{21}H_{21}N + HCl$. Bei 25° lösen 100 g Wasser 0,61 g, 100 g Chloroform 11,41 g (PEDDLE, TURNER, *Soc.* **103**, 1205). Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: TU., *Soc.* **99**, 893. Kryoskopisches Verhalten in Bromoform: TU., *Soc.* **101**, 1928. — $2C_{21}H_{21}N + 2HCl + PdCl_2$. Orangebraune Blättchen (GUTBIER, FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 142). — $C_{21}H_{21}N + HBr + PdBr_2$. Rotbraune rhombische(?) Krystalle (aus Alkohol) (G., F., *Z. anorg. Ch.* **95**, 175). — $2C_{21}H_{21}N + 2HCl + OsCl_4$. Bräunlichgelbe rhombische Nadeln (aus Alkohol) (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 337). — $2C_{21}H_{21}N + 2HBr + OsBr_4$. Dunkelrotbraune Krystalle (G., M., *Z. anorg. Ch.* **89**, 327). — $2C_{21}H_{21}N + 2HCl + IrCl_4$. Dunkelrote Nadeln (G., OTTENSTEIN, *Z. anorg. Ch.* **89**, 349). — $2C_{21}H_{21}N + 2HBr + PtBr_4$. Dunkelrote Krystalle (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 422). Schwer löslich.

Methyltribenzylammoniumhydroxyd $C_{22}H_{25}ON = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3N(CH_3) \cdot OH$ *(S. 1039)*. Überführungszahl des Methyltribenzylammonium-Ions in wäßr. Lösung des Bromids: DRUCKER, TARLE, GOMEZ, *Z. El. Ch.* **19**, 9. — Das Jodid liefert beim Erwärmen mit Natriumamalgam und verd. Alkohol auf dem Wasserbad Methyldibenzylamin und Äthylbenzyläther (EMDE, SCHELLBACH, *Ar.* **249**, 115). — Chlorid $C_{22}H_{24}N \cdot Cl$. Nadeln und Blättchen (aus Alkohol oder Wasser). F: 202°; etwas leichter löslich als das Jodid (E., SCH.). Verteilung zwischen Wasser und Bromoform: DRUCKER, *Z. El. Ch.* **18**, 564. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 18°: D. — Bromid $C_{22}H_{24}N \cdot Br$. Adsorption aus wäßr. Lösung an Silberbromid und an Blutkohle: D. Die bei 18° gesättige wäßrige Lösung ist 0,020 n (D.). Löslichkeit in Kaliumbromid-Lösungen: D. Verteilung zwischen Wasser und Chloroform bezw. Bromoform: D. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform und kryoskopisches Verhalten in Bromoform: D. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 18°: D.; bei 18° und 25°: D., T., G. Konzentrationsketten in Wasser mit Silberbromid-Elektroden: D. — Jodid $C_{22}H_{24}N \cdot I$. Die gesättigte wäßrige Lösung ist bei Zimmertemperatur ca. 0,002 n (D.).— $C_{22}H_{24}N \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 188° (Zers.) (E., SCH.). — $C_{22}H_{24}N \cdot Cl + CdCl_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 223° (E., SCH.). — $C_{22}H_{24}N \cdot I + CdI_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 238° (E., SCH.). — $2C_{22}H_{24}N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 209°; fast unlöslich in Wasser (E., SCH.).

Methyl-[β-oxy-äthyl]-benzyl-amin $C_{10}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von Methylbenzylamin und Äthylenchlorhydrin im Rohr auf 110° (MANNICH, KUPHAL, *Ar.* **250**, 542). — Kp_{14}: 133—135°. — Wird durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd im Rohr auf 200° in Methylvinylbenzylamin übergeführt. — $2C_{10}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 173°.

Methyl-[β-methoxy-äthyl]-benzylamin, Methyl-[β-methylbenzylamino-äthyl]-äther $C_{11}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt Methyl-[β-jod-äthyl]-äther mit Methylbenzylamin und Alkohol im Einschlußrohr auf 100° (CLARKE, *Soc.* **101**, 1809). — Fast geruchlose Flüssigkeit. Kp_{14}: 116°. D_4^{15}: 0,9577; D_4^{20}: 0,9538. n_α^{20}: 1,4967; n_γ^{20}: 1,5191. — Pikrat. Leicht löslich in Alkohol.

Kupplungsprodukte aus Benzylamin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo- und Oxy-oxo-Verbindungen.

N.N'-Dimethyl-N.N'-dibenzyl-methylendiamin $C_{17}H_{22}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei Einw. von Aluminiumchlorid auf N-Methyl-N-benzyl-glycylchlorid in Benzol auf dem Wasserbad (MANNICH, KUPHAL, *B.* **45**, 320). Aus Formaldehyd und salzsaurem Methylbenzylamin in wäßr. Lösung (M., K.). — Kp_8: 172—175°. Ist langsam löslich in verd. Salzsäure. — Beim Erwärmen mit Salzsäure entstehen Formaldehyd und Methylbenzylamin-hydrochlorid.

Benzal-benzylamin, Benzaldehyd-benzylimid $C_{14}H_{13}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ (*S. 1041*). Liefert mit 2 Mol Brom in Chloroform unter Kühlung Benzalbenzylamintribromid (s. u.) (FRANZEN, WEGRZYN, KRITSCHEWSKY, *J. pr.* [2] **95**, 388). Gibt beim Behandeln mit Dimethylketen in Äther neben dem Lactam der β-Benzylamino-α.α-dimethyl-hydrozimt-

I. $C_6H_5\cdot HC—N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ / $(CH_3)_2C—CO$ II. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N—CO—C(CH_3)_2$ / $C_6H_5\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\cdot CO$

säure (Formel I) (Syst. No. 3183) und einer Verbindung $C_{22}H_{25}O_2N$ (s. u.) als Hauptprodukt die (nicht isolierte) Verbindung (Formel II), die beim Kochen mit Sodalösung in β-[Isobutyryl-benzyl-amino]-α.α-dimethyl-hydrozimtsäure (Syst. No. 1905) übergeht (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, *A.* **374**, 25).

Benzalbenzylamintribromid $C_{14}H_{13}NBr_3$. *B.* s. o. — Ziegelrotes krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 149° (FRANZEN, WEGRZYN, KRITSCHEWSKY, *J. pr.* [2] **95**, 389). — Liefert mit alkoh. Ammoniak unter Kühlung Benzonitril und Benzylamin. Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure: FR., W., KR.

Verbindung $C_{22}H_{25}O_2N$. *B.* s. o. — Krystalle (aus Methanol). F: 117° (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, *A.* **374**, 36). — Verändert sich nicht bei längerem Erhitzen auf 250°, bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure oder mit methylalkoholischer Kalilauge.

N-Benzyl-isobenzaldoxim, Isobenzaldoxim-N-benzyläther $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_5$ [1]). *B.* Aus Benzylchlorid und der Natriumverbindung des β-Benzaldoxims in Alkohol (BECKMANN, *B.* **22**, 435). Entsteht neben anderen Produkten beim Durchleiten eines Luftstroms durch eine Suspension von N-Benzyl-hydroxylamin in Wasser (BAMBERGER, SZOLAYSKI, *B.* **33**, 3196, 3200). Aus salzsaurem N-Benzyl-hydroxylamin und Benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Natriumdicarbonat (BECK., *B.* **22**, 438). Entsteht aus N.N-Dibenzyl-hydroxylamin bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (BEHREND, LEUCHS, *A.* **257**, 223), mit Chromsäure in essigsaurer Lösung (BEH., KÖNIG, *A.* **263**, 191) oder mit gelbem Quecksilberoxyd in Chloroform (ANGELI, ALESSANDRI, AIAZZI-MANCINI, *R. A. L.* [5] **20** I, 554). — Nadeln (aus Äther, Ligroin oder Äther + Petroläther). F: 81—82° (BECK., *B.* **22**, 435; BEH., L.), 82° (AN., AL., AI.-M.), 82,5—83° (BA., Sz.). — Liefert bei der Reduktion Dibenzylamin und eine geringere Menge einer Verbindung $C_{28}H_{28}N_2$ (Nadeln; F: 149°; sehr wenig löslich in Alkohol) (BEH., L., *A.* **257**, 225; vgl. WIELAND, SCHAMBERG, *B.* **53**, 1330). Beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 200° entsteht Benzylamin (BECK., *B.* **22**, 1534). Bei der Einw. von Jod in Benzol entsteht eine Verbindung von der ungefähren Zusammensetzung $2C_{14}H_{13}ON + 3I$ [rotbraune Krystalle (aus Äthylbromid); F: 108—109°] (BECKMANN, *A.* **367**, 280). Beim Erwärmen mit Salzsäure entstehen N-Benzyl-hydroxylamin und Benzaldehyd (BECK., *B.* **22**, 438, 1532; BEH., L., *A.* **257**, 224). Chlorwasserstoff in Benzol wirkt nicht ein (BECK., *B.* **23**, 3332; **26**, 2280). N-Benzyl-isobenzaldoxim wird in N-Benzyl-benzamid umgelagert beim Erwärmen mit Chlorwasserstoff in Eisessig + Acetanhydrid, mit Phosphorpentachlorid in Benzol oder mit Phosphoroxychlorid in Benzol (BECK., *B.* **23**, 3332; **26**, 2279, 2280), mit Phthalylchlorid ohne Lösungsmittel, in Benzol oder in Alkalilauge, sowie mit Benzolsulfochlorid in Kalilauge (BECK., *B.* **37**, 4138, 4139); bei Einw. von Benzolsulfochlorid in Benzol erhält man außerdem noch benzolsulfonsaures Tribenzylamin und benzolsulfonsaures Ammonium (BECK., *B.* **37**, 4136). Beim Behandeln mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid in Benzol unter Ausschluß von Feuchtigkeit erhält man N-Benzyl-benzamid (BECK., *B.* **23**, 3332; **26**, 2273); in Äther + Petroläther

[1]) Diese Verbindung wird im *Hptw.* unter der Formel $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N\overset{}{<}_{O}^{}\overset{}{>}CH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4194) abgehandelt. Der vorliegende Artikel umfaßt die gesamte Literatur bis 1. I. 1920.

an feuchter Luft erhält man dagegen O-Acetyl-N-benzyl-hydroxylamin *(Hptw. Bd. XV, S. 22)* bezw. O-Benzoyl-N-benzyl-hydroxylamin *(Hptw. Bd. XV, S. 23)* (BECK., *B.* **26**, 2282, 2284, 2632, 2633). Beim Kochen mit Benzoylchlorid ohne Lösungsmittel bildet sich Dibenzoylbenzylamin (BECK., *B.* **26**, 2275). N-Benzyl-isobenzaldoxim liefert mit Acetanhydrid N-Benzyl-benzamid und Acetyl-benzoyl-benzylamin *(Hptw. Bd. XII, S. 1047)*; beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid entsteht Dibenzoyl-benzylamin (BECK., *B.* **26**, 2275, 2278). Beim Behandeln mit Phenylisocyanat entsteht die Verbindung

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC—N{<}^{CH_2\cdot C_6H_5}_{\ \ } \\ \quad | \qquad\quad >O \\ C_6H_5\cdot N\cdot CO \end{array}$$

(*Hptw.*, Syst. No. 4547) (GOLDSCHMIDT, *B.* **23**, 2748; BECK., *B.* **23**, 3335; BECK., FELLRATH, *A.* **273**, 3, 28; vgl. BECK., *B.* **27**, 1957). N-Benzyl-isobenzaldoxim liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad Benzaldehydphenylhydrazon und N-Benzyl-hydroxylamin (MINUNNI, CORSELLI, *G.* **22** II, 161). Gibt mit Phenylmagnesiumbromid N-Benzyl-N-benzhydryl-hydroxylamin (AN., AL., AI.-M.). — $C_{14}H_{13}ON + HCl$. F: 146—148° (BECK., *B.* **22**, 437).

N-Benzyl-benzophenonisoxim, Benzophenonoxim-N-benzyläther $C_{20}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(:O):C(C_6H_5)_2$. *B.* Neben Benzophenonoxim-O-benzyläther bei Einw. von Benzyljodid auf das Natriumsalz des Benzophenonoxims in Alkohol (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **23** II, 131, 217). — Prismen (aus Äther). F: 119°. — Zersetzt sich im Sonnenlicht rasch. Liefert bei der Hydrolyse β-Benzyl-hydroxylamin und Benzophenon.

β-Oxo-δ-benzylimino-pentan, Methyl-[β-benzylimino-propyl]-keton bezw. **β-Oxy-δ-benzylimino-β-amylen** $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(CH_3)\cdot CH:C(OH)\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Acetylaceton in Benzylamin (RÜGHEIMER, RITTER, *B.* **45**, 1334). — Tafeln. F: ca. 24°. Kp_{17}: 183—183,5°. Unlöslich in Natronlauge. — Gibt mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung Methyl-[β-benzylimino-α-oximino-propyl]-keton. Liefert mit Benzoylchlorid und Natronlauge N-Benzyl-benzamid und die beiden β-Benzoyloxy-δ-benzylimino-β-amylene (S. 457). Gibt beim Erhitzen mit Benzylamin auf 180° geringe Mengen N-Benzyl-acetamid. — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine rote Färbung.

α-Äthoxy-[α-4-nitro-benzoyloxy]-γ-benzylimino-α-butylen, p-Nitro-benzoylderivat der Enolform des β-Benzylimino-buttersäureäthylesters $C_{20}H_{20}O_5N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(CH_3)\cdot CH:C(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. indessen BENARY, *B.* **56**, 53. — *B.* Aus der α- oder β-Form des β-Benzylimino-buttersäureäthylesters und p-Nitro-benzoylchlorid in Aceton bei Gegenwart von Pyridin (RÜGHEIMER, *B.* **49**, 591, 595). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120°. Schwer löslich in Ligroin, löslich in Äther, leicht löslich in Benzol und heißem Aceton (R.). — Wird durch rauchende Salzsäure unter Bildung von p-Nitro-benzoesäure und Benzylamin gespalten (R.).

α-Äthoxy-α-anisoyloxy-γ-benzylimino-α-butylen, Anisoylderivat der Enolform des β-Benzylimino-buttersäureäthylesters $C_{21}H_{23}O_4N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(CH_3)\cdot CH:C(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. indessen BENARY, *B.* **56**, 53. — *B.* Aus der β-Form des β-Benzylimino-buttersäureäthylesters und p-Anisoylchlorid in Aceton + Pyridin bei 50° (RÜGHEIMER, *B.* **49**, 592). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). F: 69° bis 71°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther (R.). — Gibt beim Kochen mit wäßr. Oxalsäure-Lösung Benzylamin und etwas Anissäure (R.). Wird durch wäßrig-alkoholische Kalilauge unter Bildung von Anissäure zersetzt (R.).

1-Benzylimino-indanon-(3) bezw. **1-Benzylamino-inden-(1)-on-(3)** $C_{16}H_{13}ON = \begin{array}{l} C_6H_4\cdot C:N\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ CO—CH_2 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} C_6H_4\cdot C\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ CO—CH \end{array}$ *(S. 1042)*. Gibt beim Kochen mit überschüssigem Brom in Chloroform ein 1.x-Dibrom-3-oxo-inden (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 205) (SIMONIS, KIRSCHTEN, *B.* **45**, 574).

2-Brom-1-benzylimino-indanon-(3) bezw. **2-Brom-1-benzylamino-inden-(1)-on-(3)** $C_{16}H_{12}ONBr = \begin{array}{l} C_6H_4\cdot C:N\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ CO—CHBr \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} C_6H_4\cdot C\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ CO—CBr \end{array}$ *(S. 1042)*. Gibt beim Kochen mit Kaliumjodid in Alkohol 2-Jod-1-benzylamino-inden-(1)-on-(3) (SIMONIS, KIRSCHTEN, *B.* **45**, 573).

2-Jod-1-benzylimino-indanon-(3) bezw. **2-Jod-1-benzylamino-inden-(1)-on-(3)** $C_{16}H_{12}ONI = \begin{array}{l} C_6H_4\cdot C:N\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ CO—CHI \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} C_6H_4\cdot C\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ CO—CI \end{array}$. *B.* Aus 1-Brom-2-jod-inden-(1)-on-(3) und Benzylamin in Alkohol (SIMONIS, KIRSCHTEN, *B.* **45**, 572). Beim Kochen von 2-Brom-1-benzylamino-inden-(1)-on-(3) mit Kaliumjodid und Alkohol (S., K.). — Nadeln.

F: 138° (Zers.). Leicht löslich in Aceton und Chloroform, warmem Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Äther und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Salzsäure.

α-Oxo-γ-benzylimino-α.γ-diphenyl-propan bezw. **γ-Oxo-α-benzylamino-α.γ-diphenyl-α-propylen** $C_{22}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylamin und Phenyl-benzoyl-acetylen in Äther (ANDRÉ, *C. r.* **152**, 526; *A. ch.* [8] **29**, 573). — Krystalle (aus Alkohol oder Aceton). F: 100°. Sehr wenig löslich in Äther.

Methyl-[β-benzylimino-α-oximino-propyl]-keton $C_{12}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[β-benzylimino-propyl]-keton und Natriumnitrit in Essigsäure (RÜGHEIMER, RITTER, *B.* **45**, 1336). — Krystalle (aus Benzol). F: 126° bis 127°. Leicht löslich in heißem Benzol und in Alkohol, ziemlich leicht in Äther; löslich in Natronlauge mit gelber Farbe. — Gibt bei der Einw. von heißer verdünnter Schwefelsäure neben anderen Produkten Isonitrosoacetylaceton (?).

β-Benzoyloxy-δ-benzylimino-β-amylen, Benzoylderivat der Enolform des Methyl-[β-benzylimino-propyl]-ketons $C_{19}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:C(CH_3)\cdot CH:C(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form beim Behandeln von Methyl-[β-benzylimino-propyl]-keton mit Benzoylchlorid und Natronlauge; Trennung durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol und Benzol + Petroläther (RÜGHEIMER, RITTER, *B.* **45**, 1337). — Tafeln (aus Benzol), Tafeln und Säulen (aus Alkohol). F: 132°. Löslich in Äther; ist im allgemeinen weniger löslich als die niedrigerschmelzende Form.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 119—121° (auf 120° vorgewärmtes Bad) (RÜGHEIMER, RITTER, *B.* **45**, 1338). — Über die Umwandlung in die höherschmelzende Form durch Erhitzen vgl. R., R.

Kupplungsprodukte aus Benzylamin und acyclischen sowie isocyclischen Mono- und Polycarbonsäuren.

Essigsäure-benzylamid, N-Benzyl-acetamid, Acetylbenzylamin $C_9H_{11}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 1044)*. — $C_9H_{11}ON+HCl$ (?). Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 134° (Zers.) (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 1406). — Acetylbenzylamin-Kalium $KC_9H_{10}ON$. *B.* Bei der Einw. von Kaliumamid auf N-Benzyl-acetamid in flüssigem Ammoniak (FRANKLIN, *Am. Soc.* **37**, 2293). Krystalle (aus flüssigem Ammoniak), die bei 20° 1 Mol NH_3 enthalten.

Chloressigsäure-benzylamid, N-Benzyl-chloracetamid, Chloracetyl-benzylamin $C_9H_{10}ONCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus je 1 Mol Benzylamin und Chloracetylchlorid in Gegenwart von 1 Mol Kalilauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 686). — Krystalle (aus Benzol). F: 93,5—94,5° (korr.). Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Äther. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 315.

Dichloressigsäure-benzylamid, N-Benzyl-dichloracetamid, Dichloracetyl-benzylamin $C_9H_9ONCl_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Aus Benzylamin und Dichloressigsäureäthylester (MANNICH, KUPHAL, *Ar.* **250**, 544). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 95—96°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Einw. von wasserfreiem Eisenchlorid: M., K.

Dichloressigsäure-methylbenzylamid, Dichloracetyl-methylbenzylamin $C_{10}H_{11}ONCl_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Aus Methylbenzylamin und Dichloressigsäureäthylester (MANNICH, KUPHAL, *Ar.* **250**, 546). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 63°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

N.N-Dibenzyl-propionamidin $C_{17}H_{20}N_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot C(:NH)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dibenzylcyanamid durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther unter Eiskühlung (ADAMS, BEEBE, *Am. Soc.* **38**, 2770). — $C_{17}H_{20}N_2+HCl$. Krystalle (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). F: 204—204,5°. Löslich in Alkohol, Aceton und Wasser.

Isobuttersäure-benzylamid, N-Benzyl-isobutyramid, Isobutyrylbenzylamin $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzylamin und Isobuttersäurechlorid (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, *A.* **374**, 27 Anm.). Aus β-Isobutyrylbenzylamino-α.α-dimethyl-β-phenyl-propionsäure durch Kochen mit konz. Salzsäure (ST., KL., KO., *A.* **374**, 27). — Blättchen (aus Petroläther). F: 92°.

Benzoesäure-benzylamid, N-Benzyl-benzamid, Benzoylbenzylamin $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 1045). B.* Durch tagelanges Erhitzen von Benzamid mit Benzylalkohol im Rohr auf ca. 220° (REID, *Am.* **45**, 45).

[4-Nitro-benzoesäure]-benzylamid, N-Benzyl-4-nitro-benzamid, [4-Nitrobenzoyl]-benzylamin $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Benzylamin und 4-Nitro-benzoylchlorid in Aceton in Gegenwart von Kalilauge (RÜGHEIMER, *B.* **49**, 596). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141—143°. Löslich in Äther, schwer löslich in Benzol.

Benzoesäure-äthylbenzylamid, N-Äthyl-N-benzyl-benzamid, Benzoyl-äthylbenzylamin $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 1046). B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Äthylbenzylamin und Benzoylchlorid in Äther (DEHN, BALL, *Am. Soc.* **36**, 2100). — Kp_{29}: 218°.

N.N-Dibenzyl-benzamidin $C_{21}H_{20}N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzylcyanamid und Phenylmagnesiumbromid in Äther unter Eiskühlung (ADAMS, BEEBE, *Am. Soc.* **38**, 2771). — Krystalle (aus Äther). F: 70—71°. Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln und in Wasser. — $C_{21}H_{20}N_2 + HCl$. Krystalle (aus wäßrigalkoholischer Salzsäure). F: 211,5°. Löslich in Aceton, Alkohol und Chloroform.

Dibenzoylbenzylamin, N-Benzyl-dibenzamid $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5)_2$ *(S. 1047). B.* Aus Benzoesäure-benzylimid-chlorid in Äther oder Ligroin und wäßr. Natriumbenzoat-Lösung (MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* **48**, 388). — F: 108°.

Phenylessigsäure-benzylamid, N-Benzyl-phenacetamid, Phenacetylbenzylamin $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylamin und Phenylessigsäurechlorid in alkal. Lösung (WEISS, *M.* **40**, 401). In geringer Menge bei der Einw. von Kaliumcyanid auf Benzylchlorid in verd. Alkohol und nachfolgenden Verseifung (W., *M.* **40**, 400). — Krystalle (aus Wasser). F: 122°. Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — Sehr beständig gegen alkoh. Kalilauge.

N.N-Dibenzyl-p-toluylsäureamidin $C_{22}H_{22}N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Dibenzylcyanamid und p-Tolylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung (ADAMS, BEEBE, *Am. Soc.* **38**, 2771). — Gelbliche Krystalle (aus Äther). F: ca. 80°. Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

N.N-Dibenzyl-N'-anilinoformyl-p-toluylsäureamidin $C_{29}H_{27}ON_3 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot C(:N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N-Dibenzyl-p-toluylsäureamidin und Phenylisocyanat in Alkohol (ADAMS, BEEBE, *Am. Soc.* **38**, 2772). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158°.

Zimtsäure-benzoylbenzylamid, N-Benzyl-N-cinnamoyl-benzamid, Benzoylcinnamoylbenzylamin $C_{23}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-benzylimid-chlorid in Äther oder Ligroin durch Einw. einer wäßr. Lösung von Natriumcinnamat (MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* **48**, 388). — Prismen (aus Alkohol). F: 113°.

Oxalsäure-äthylester-benzylamid, Benzyloxamidsäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzylamin oder N-Nitroso-N-benzyl-hydrazin durch Kochen mit überschüssigem Oxalsäurediäthylester (THIELE, *A.* **376**, 249). — Feste Masse (aus Äther + Petroläther). F: 48°.

Oxalsäure-amid-benzylamid, Benzyloxamid $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Oxalsäure-äthylester-benzylamid durch Einw. von alkoh. Ammoniak (THIELE, *A.* **376**, 250). — Nadeln (aus Essigester). F: 223°. Löslich in Aceton.

Oxalsäure-amid-methylbenzylamid, N-Methyl-N-benzyl-oxamid $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Methylbenzylamin und Oxamidsäureäthylester im Rohr bei 180° (MANNICH, KUPHAL, *Ar.* **250**, 546). — Krystalle (aus Benzol). F: 86—87°. Sehr wenig löslich in Äther, unlöslich in Ligroin, sonst leicht löslich.

Oxalsäure-äthylester-dibenzylamid, Dibenzyloxamidsäure-äthylester $C_{18}H_{19}O_3N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von je 1 Mol Dibenzylamin und Oxalsäurediäthylester (ATKINSON, *Soc.* **105**, 1290). — Zähes, gelbes Öl. Kp_{10}: 176—178°.

Oxalsäure-amid-dibenzylamid, N.N-Dibenzyl-oxamid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Dibenzyloxamidsäureäthylester und konz. Ammoniak (ATKINSON, *Soc.* **105**, 1291). — Nadeln (aus Alkohol). F: 86—87°.

Kupplungsprodukte aus Benzylamin und Kohlensäure.

Benzylcarbamidsäure $C_8H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2H$ *(S. 1049).* Das Benzylaminsalz liefert beim Erhitzen im Rohr auf 180° N.N'-Dibenzyl-harnstoff (FICHTER, BECKER, *B.* **44**, 3482). — **Benzylaminsalz.** F: 100°.

Benzylcarbamidsäure-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{14}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Physiologische Wirkung des Hydrochlorids: FROMHERZ, *Ar. Pth.* **76**, 293.

Benzylharnstoff $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 1050)*. Liefert bei der Einw. von salpetriger Säure N-Nitroso-N-benzyl-harnstoff (WERNER, *Soc.* **115**, 1101). Spaltet bei der Einw. von Natriumhypobromit 2 Atome Stickstoff ab (v. CORDIER, *M.* **33**, 786). Gibt mit Oxalylchlorid in siedendem Äther 1-Benzyl-parabansäure (BILTZ, TOPP, *B.* **46**, 1399).

N-Methyl-N'-benzyl-harnstoff $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-N'-benzyl-thioharnstoff durch Einw. von Silbernitrat in alkoh. Lösung (SCHMIDT, bei HENNIG, *Ar.* **251**, 400 Anm.). — Blättchen. F: 98—99°.

N.N'-Dibenzyl-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CO$ *(S. 1051)*. *B.* Beim Erhitzen des Benzylaminsalzes der Benzylcarbamidsäure im Rohr auf 180° (FICHTER, BECKER, *B.* **44**, 3482). Aus der Kaliumverbindung des Phenacethydroxamsäure-benzoats durch Kochen mit Wasser (JONES, *Am.* **48**, 9). — F: 169° (J.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **105**, 1373.

Nitromalondialdehyd-mono-[ω-benzyl-ureid], N-Benzyl-N'-[β-nitro-β-formyl-äthyliden]-harnstoff $C_{11}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot N{:}CH \cdot CH(NO_2) \cdot CHO$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH{:}C(NO_2) \cdot CHO$. *B.* Aus Nitromalondialdehyd und Benzylharnstoff in Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (HALE, BRILL, *Am. Soc.* **34**, 93). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150—151° (korr.). Löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Essigester, unlöslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin.

N-Benzyl-N'-chloracetyl-harnstoff $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Benzylharnstoff und Chloracetylchlorid in siedendem Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 152). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153—155° (korr.). Schwer löslich in Benzol, Chloroform und Aceton in der Kälte. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 315.

N-Methyl-N'-benzyl-guanidin $C_9H_{13}N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C({:}NH) \cdot NH \cdot CH_3$ (?). *B.* Aus Benzylkreatinin (s. bei Kreatinin, Syst. No. 3587) durch Oxydation mit Permanganat bei 30—40° (HENNIG, *Ar.* **251**, 400). — $C_9H_{13}N_3 + HCl + AuCl_3$. Leicht zersetzliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 190—191°. — $2C_9H_{13}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus 20%iger Salzsäure). F: 148°.

Kohlensäure-benzylamid-hydrazid, 4-Benzyl-semicarbazid $C_8H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus den beiden Formen des Phenylbrenztraubensäure-benzylsemicarbazons (s. u.) durch Einw. von Salzsäure (D: 1,17) (BOUGAULT, *C. r.* **160**, 626; *A. ch.* [9] **5**, 333). — F: 111°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Wasser, schwer löslich in Äther. — Gibt mit Phenylbrenztraubensäure nur das bei 168° schmelzende Phenylbrenztraubensäure-benzylsemicarbazon.

Phenylbrenztraubensäure-benzylsemicarbazon $C_{17}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

a) Bei 168° schmelzende Form. *B.* Aus 3.5-Dioxo-4.6-dibenzyl-tetrahydro-1.2.4-triazin (Syst. No. 3888) durch Kochen mit Sodalösung, neben der bei 170° schmelzenden Form; Trennung durch fraktionierte Krystallisation der Natriumverbindungen aus Wasser, in dem die Natriumverbindung der bei 168° schmelzenden Form leichter löslich ist (BOUGAULT, *C. r.* **160**, 626; *A. ch.* [9] **5**, 332). Aus Phenylbrenztraubensäure und 4-Benzyl-semicarbazid (B.). — F: 168°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Aceton, sehr wenig in Äther und Benzol. — Zerfällt bei der Einw. von Salzsäure (D: 1,17) in Phenylbrenztraubensäure und 4-Benzyl-semicarbazid.

b) Bei 170° schmelzende Form. *B.* s. bei der bei 168° schmelzenden Form. — F: 170° (BOUGAULT, *C. r.* **160**, 626; *A. ch.* [9] **5**, 333). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Aceton, sehr wenig in Äther und Benzol. — Zerfällt bei der Einw. von Salzsäure (D: 1,17) in Phenylbrenztraubensäure und 4-Benzyl-semicarbazid.

Thiokohlensäure-O-äthylester-benzylamid, Benzylthiocarbamidsäure-O-äthylester $C_{10}H_{13}ONS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzylsenföl durch Einw. von Alkohol im Rohr bei 120—130° (SCHNEIDER, CLIBBENS, HÜLLWECK, STEIBELT, *B.* **47**, 1256). — $Kp_{0,3-0,4}$: 125—130°. — Wird durch Quecksilberoxyd in siedendem Wasser in Benzylurethan übergeführt. Lagert sich beim Kochen mit Äthyljodid in Benzylthiocarbamidsäure-S-äthylester um. Das Silbersalz gibt mit Äthyljodid in siedendem Alkohol Thiokohlensäure-O.S-diäthylester-benzylimid (SCH., C., H., ST., *B.* **47**, 1257). Durch Einw. von Acetobromglucose auf das Silbersalz in Chloroform entsteht die Verbindung $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N{:}C(O \cdot C_2H_5) \cdot S \cdot C_6H_7O_5(C_2H_3O)_4$ (Syst. No. 2451) (SCH., C., H., ST., *B.* **47**, 1266). — $AgC_{10}H_{12}ONS$. Nadeln (aus

Chloroform + Alkohol). F: 179°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, sehr wenig in siedendem Äther, unlöslich in Wasser und Alkohol. Kaum lichtempfindlich (SCH., C., H., ST., *B.* **47**, 1257).

Thiokohlensäure-S-äthylester-benzylamid, Benzylthiocarbamidsäure-S-äthylester $C_{10}H_{13}ONS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Benzylthiocarbamidsäure-O-äthylester mit Äthyljodid (SCHNEIDER, CLIBBENS, HÜLLWECK, STEIBELT, *B.* **47**, 1256). Aus Thiokohlensäure-O.S-diäthylester-benzylimid durch Einw. von Chlorwasserstoff in Benzol (SCH., C., H., ST., *B.* **47**, 1258). — Nadeln (aus Petroläther). F: 66°.

N-Methyl-N'-benzyl-thioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 1052)*. F: 77—78° (SCHMIDT bei HENNIG, *Ar.* **251**, 400 Anm.). — Liefert mit Silbernitrat in alkoh. Lösung N-Methyl-N'-benzyl-harnstoff.

N.N'-Dibenzyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH)_2CS$ *(S. 1052)*. Gibt beim Erhitzen mit Eisenpulver in Paraffinöl auf 280° Phenylessigsäurenitril (BAYER & Co., D.R.P. 259363; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 204).

N-Äthyl-N'-phenyl-N-benzyl-harnstoff $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthylbenzylamin und Phenylisocyanat (MAILHE, *Bl.* [4] **25**, 323). — F: 81°.

N-Cyclohexyl-N'-phenyl-N-benzyl-harnstoff $C_{20}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_{11}) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cyclohexylbenzylamin und Phenylisocyanat (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **153**, 1207; M., *Ch. Z.* **34**, 1202). — F: 121°.

N.N'-Diphenyl-N-benzyl-harnstoff $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylbenzylamin und Phenylisocyanat (MAILHE, *Bl.* [4] **25**, 322). — Nadeln. F: 75°.

N-Phenyl-N'-o-tolyl-N'-benzyl-harnstoff $C_{21}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus o-Tolyl-benzylamin und Phenylisocyanat in Petroläther (MAILHE, *Bl.* [4] **25**, 324). — Prismen. F: 113°.

N-p-Tolyl-N-benzyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des p-Tolyl-benzylamins durch Erhitzen mit Ammoniumrhodanid und wenig Wasser (v. WALTHER, ROCH, *J. pr.* [2] **87**, 43). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155,5°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, Äther, Ligroin und Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit ω-Brom-acetophenon in Alkohol 2-[p-Tolyl-benzylamino]-4-phenyl-thiazol.

N.N-Dibenzyl-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 1057)*. *B.* Aus Natriumcyanamid und Benzylchlorid in sehr verdünntem heißem Alkohol (TRAUBE, ENGELHARDT, *B.* **44**, 3152).

Dibenzylcyanamid $C_{15}H_{14}N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot CN$ *(S. 1058)*. *B.* Aus Natriumcyanamid und Benzylchlorid in heißem absolutem Alkohol oder aus Calciumcyanamid und Benzylchlorid in siedendem 50%igem Alkohol (TRAUBE, ENGELHARDT, *B.* **44**, 3151, 3152). — F: 53,5° (korr.). — Liefert mit Äthylmagnesiumbromid in Äther unter Eiskühlung N.N-Dibenzyl-propionamidin; reagiert analog mit Phenylmagnesiumbromid und p-Tolylmagnesiumbromid (ADAMS, BEEBE, *Am. Soc.* **38**, 2770).

Benzylisocyanat, Benzylcarbonimid $C_8H_7ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:CO$ *(S. 1059)*. *B.* Aus der Kaliumverbindung des Phenacethydroxamsäure-benzoats durch spontane Zersetzung bei Zimmertemperatur oder aus der Natriumverbindung beim Erwärmen (JONES, *Am.* **48**, 8).

Benzylisothiocyanat, Benzylsenföl $C_8H_7NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:CS$ *(S. 1059)*. *B.* Neben N.N'-Dibenzyl-thioharnstoff beim Erhitzen von N.N'-Dibenzyl-thiuramdisulfid *(Hptw. Bd. XII, S. 1053)* (v. BRAUN, *B.* **35**, 823). Man führt N.N'-Dibenzyl-thiuramdisulfid (bezw. das Rohprodukt aus 2 Mol Benzylamin, 1 Mol Schwefelkohlenstoff und 1 g-Atom Jod) durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung in die Natriumverbindung über und behandelt diese mit Jod in eiskalter alkoholischer Lösung (SCHNEIDER, CLIBBENS, HÜLLWECK, STEIBELT, *B.* **47**, 1255; vgl. v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2188). — Kp_{11}: 125° (SCH., C., H., ST.).

Thiokohlensäure-O.S-diäthylester-benzylimid $C_{12}H_{17}ONS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:C(S \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Silbersalzes des Benzylthiocarbamidsäure-O-äthylesters mit Äthyljodid in Alkohol (SCHNEIDER, CLIBBENS, HÜLLWECK, STEIBELT, *B.* **47**, 1257). — Kp_{18}: 164—165°. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung in Benzol entsteht Benzylthiocarbamidsäure-S-äthylester.

Kupplungsprodukte aus Benzylamin und Glykolsäure sowie weiteren acyclischen und isocyclischen Oxy-carbonsäuren.

Benzylaminoessigsäure, N-Benzyl-glycin $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 1060)*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus N-p-Toluolsulfonyl-N-benzyl-glycin durch Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 100° (E. FISCHER, v. MECHEL, *B.* **49**, 1362). — F: 198—199° (MANNICH, KUPHAL, *B.* **45**, 317). — $Cu(C_9H_{10}O_2N)_2 + 2H_2O$. Dunkelblaue Nadeln oder hellere Prismen (aus Wasser) (F., v. M.). — $C_9H_{11}O_2N + HCl$. Sintert bei raschem Erhitzen bei 208°; F: 227° (korr.; Zers.) (F., v. M.).

Benzylaminoessigsäureäthylester, N-Benzyl-glycinäthylester $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 1060)*. *B.* Aus 2 Mol Benzylamin und 1 Mol Chloressigsäureäthylester unter starker Kühlung (MANNICH, KUPHAL, *B.* **45**, 316). — Riecht aromatisch. Kp_{18}: 153—154°.

Benzylaminoessigsäurechlorid, N-Benzyl-glycylchlorid $C_9H_{10}ONCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus N-Benzyl-glycin durch Einw. von Phosphorpentachlorid in Acetylchlorid (MANNICH, KUPHAL, *B.* **45**, 317). — Das Hydrochlorid liefert beim Kochen mit Nitrobenzol 1.4-Dibenzyl-2.5-dioxo-piperazin. — $C_9H_{10}ONCl + HCl$. Nadeln.

Methylbenzylaminoessigsäure, N-Methyl-N-benzyl-glycin $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus Methylbenzylamin und Chloressigsäureäthylester unter starker Kühlung; man dampft den Äthylester mit konz. Salzsäure ein (MANNICH, KUPHAL, *B.* **45**, 319). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 189—190°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 180° bis 181°.

Methylbenzylaminoessigsäureäthylester, N-Methyl-N-benzyl-glycinäthylester $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Riecht aromatisch. Kp_{13}: 138° (MANNICH, KUPHAL, *B.* **45**, 319). — Chloroplatinat. F: 148—149°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 122—123°.

Methylbenzylaminoessigsäurechlorid, N-Methyl-N-benzyl-glycylchlorid $C_{10}H_{12}ONCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus N-Methyl-N-benzyl-glycin durch Einw. von Phosphorpentachlorid in Acetylchlorid (MANNICH, KUPHAL, *B.* **45**, 320). — Das Hydrochlorid liefert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Benzol Kohlenoxyd, Formaldehyd, Methylbenzylamin und N.N'-Dimethyl-N.N'-dibenzyl-methylendiamin. — $C_{10}H_{12}ONCl + HCl$.

Propylbenzylaminoessigsäure-l-menthylester-hydroxyäthylat $C_{24}H_{41}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(OH)(C_2H_5)(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. — Jodid $C_{24}H_{40}O_2N\cdot I$. *B.* Aus Äthylpropylbenzylamin und Jodessigsäure-l-menthylester (WEDEKIND, NEY, *B.* **45**, 1313). — Wurde nicht einheitlich erhalten. Blättchen (aus Aceton). Zersetzt sich zwischen 105—122°. Optische Aktivität: W., N.

Butylbenzylaminoessigsäure-l-menthylester-hydroxyäthylat $C_{25}H_{43}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(OH)(C_2H_5)(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. — Jodid $C_{25}H_{42}O_2N\cdot I$. *B.* Aus Äthylbutylbenzylamin und Jodessigsäure-l-menthylester (WEDEKIND, NEY, *B.* **45**, 1314). — Zersetzt sich bei 131°.

Inakt. α-Benzylamino-propionsäure, N-Benzyl-dl-alanin $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von N-p-Toluolsulfonyl-N-benzyl-l(+)-alanin mit Eisessig und Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 100° (E. FISCHER, v. MECHEL, *B.* **49**, 1364). — $Cu(C_{10}H_{12}O_2N)_2$. Krystalle (aus Ammoniak).

Linksdrehende α-Benzylamino-propionsäure, N-Benzyl-l(+)-alanin $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzylamin und l-α-Brom-propionsäure in Äther unter Eiskühlung (E. FISCHER, v. MECHEL, *B.* **49**, 1359). — Nadeln (aus Wasser). Sintert von 250° an, F: ca. 270° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in Wasser, sonst schwer löslich. $[\alpha]_D^{20}$: —3,4° (in 5 n-Salzsäure; p = 2,2). — $Cu(C_{10}H_{12}O_2N)_2 + 2H_2O$. Hellblaue Nadeln.

4-Methoxy-benzoesäure-benzylamid, Anisoylbenzylamin $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 1062)*. *B.* Aus der β-Form des β-Benzylimino-buttersäureäthylesters durch Einw. von Anisoylchlorid bei Gegenwart von Pyridin in Aceton und nachfolgendes Behandeln mit verd. Sodalösung (RÜGHEIMER, *B.* **49**, 592, 597). — Nadeln und Blätter (aus Alkohol). F: 131—132°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer in Äther.

Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure-benzylamid $C_{23}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure in Äther durch aufeinanderfolgende Einw. von Phosphorpentachlorid und Benzylamin (STOERMER, *B.* **44**, 664). — Krystalle (aus Alkohol). F: 144—145°.

dl-Weinsäure-bis-benzylamid, N.N'-Dibenzyl-dl-tartramid $C_{18}H_{20}O_4N_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH)-]_2$. *B.* Durch Erhitzen von dl-Weinsäure mit Benzylamin auf 130° bis 150° (FRANKLAND, *Soc.* **99**, 1782). Durch Erwärmen von dl-Weinsäuredimethylester mit Benzylamin in Methanol (F., *Soc.* **105**, 2882). In geringer Menge aus dl-α.α'-Dibrom-bernsteinsäure, Benzylamin und Wasser bei 100° (F., *Soc.* **105**, 2881). — Tafeln (aus Alkohol). F: 208—210°.

Mesoweinsäure-bis-benzylamid $C_{18}H_{20}O_4N_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH)-]_2$. *B.* Durch Erhitzen von Mesoweinsäure mit Benzylamin auf 130—150° (FRANKLAND, *Soc.* **99**, 1782). In geringer Menge durch Kochen von Meso-α.α'-dibrom-bernsteinsäure mit Benzylamin und Wasser (F., *Soc.* **99**, 1781; **105**, 2883). — Tafeln (aus Alkohol). F: 203—207°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Ammoniak.

Bis-[β-oxy-α-imino-β.β-dicarbäthoxy-äthyl]-benzylamin $C_{23}H_{31}O_{10}N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N[C(:NH) \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus Cyantartronsäurediäthylester und Benzylamin in absol. Äther (CURTISS, NICKELL, *Am. Soc.* **35**, 888). — Krystalle. F: 55—56°. Sehr leicht löslich in Methanol, Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol, Äther und Essigester, schwer in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. — Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Kupplungsprodukte aus Benzylamin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo- und Oxy-oxo-carbonsäuren.

Oximinoessigsäure-phenylbenzylamid, Oximinoacetyl-benzylanilin $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Durch Kochen von Benzylanilin mit Chloralhydrat und Hydroxylamin in schwefelsaurer Lösung (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 239; GEIGY A. G., D.R.P. 313725; *C.* **1919** IV, 665; *Frdl.* **13**, 449). — F: 142°.

β.β-Dichlor-α-benzylimino-propionsäure-benzylamid $C_{17}H_{16}ON_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:C(CHCl_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β.β.β-Trichlor-milchsäureäthylester oder Dichlorbrenztraubensäureäthylester und Benzylamin (KÖTZ, *J. pr.* [2] **88**, 546, 549; OTTO, Dissertation [Göttingen 1912], S. 52 ff.). — Krystallisiert aus Methanol mit Krystallwasser (vielleicht Konstitutionswasser). Schmelzpunkte der verschiedenen Modifikationen: 104°, ca. 150° und 220—221°.

β-Benzylimino-buttersäureäthylester bezw. **β-Benzylamino-crotonsäureäthylester** $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. weitere desmotrope Formen.

α-Form *(S. 1065)*. Zur Konstitution vgl. RÜGHEIMER, *B.* **49**, 590; **50**, 396; BENARY, *B.* **56**, 53. — *B.* Zur Bildung vgl. R., *B.* **50**, 399. — Schmilzt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen ca. 70° und ca. 95° (R., *B.* **50**, 397). — Lagert sich bei allmählichem Erwärmen schon von ca. 65° an zum Teil in die β-Form um; zur Umlagerung bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einfluß katalytisch wirkender Substanzen vgl. R., *B.* **50**, 396, 398. Liefert mit 4-Nitro-benzoylchlorid die 4-Nitro-benzoylverbindung der Enolform des β-Benzylimino-buttersäureäthylesters(?) (S. 456) (R., *B.* **49**, 590; vgl. B.). Gibt in wasserfreiem Aceton mit einer Lösung von Eisenchlorid in absol. Äther keine Färbung, sondern einen Niederschlag (R., *B.* **49**, 590, 596).

β-Form *(S. 1065)*. Zur Konstitution vgl. RÜGHEIMER, *B.* **49**, 587; **50**, 396; BENARY, *B.* **56**, 53. — *B.* Man erhält die β-Form, wenn man ein Gemisch der beiden Formen unter vermindertem Druck destilliert (R., *B.* **50**, 398). — Zum Schmelzpunkt vgl. R., *B.* **50**, 399, 400. Kp_{20}: 189° (R., *B.* **50**, 398). — Geht auch beim Aufbewahren unter Lichtausschluß allmählich in die α-Form über (R., *B.* **50**, 399, 400). Liefert bei der Einw. von 4-Nitro-benzoylchlorid in Aceton + Pyridin das 4-Nitro-benzoylderivat der Enolform des β-Benzyliminobuttersäureäthylesters(?) (S. 456) (R., *B.* **49**, 588, 591; vgl. B.). Gibt in wasserfreiem Aceton mit einer Lösung von Eisenchlorid in absol. Äther eine rotgelbe Färbung (R., *B.* **49**, 596).

Diazomalonsäure-methylester-benzylamid $C_{11}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:N:N) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Oxy-1-benzyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylester (Syst. No. 3939) durch vorsichtiges Schmelzen (DIMROTH, *A.* **373**, 367). — Gelbe Krystalle (aus Äther). F: 45°. — Liefert bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Kalilauge das Kaliumsalz des 5-Oxy-1-benzyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylesters.

α-Benzylimino-bernsteinsäuredinitril bezw. **α-Benzylamino-α.β-dicyan-äthylen** $C_{11}H_9N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:C(CN) \cdot CH_2 \cdot CN$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CN):CH \cdot CN$. *B.* Aus Dicyanacetylen (Ergw. Bd. II, S. 317) durch Einw. von Benzylamin in absol. Äther in Wasserstoffatmosphäre bei —70° (MOUREU, BONGRAND, *C. r.* **158**, 1096; *A. ch.* [9] **14**, 43). — Braunes Öl.

N-Benzyl-3.4-dimethoxy-2-carboxy-isobenzaldoxim, N-Benzyl-opiansäure-isoxim $C_{17}H_{17}O_5N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Opiansäure und β-Benzyl-hydroxylamin beim Erhitzen in alkoh. Lösung (SCHEIBER, *B.* **44**, 762). — Krystalle (aus Alkohol). F: 153°. — Cinchoninsalz $C_{17}H_{17}O_5N + C_{19}H_{22}ON_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 97°, wasserfrei bei 115—117°. $[\alpha]_D^{20}$: +78,15° (in Alkohol; c = 1,7). Das wasserfreie Salz geht an der Luft wieder in das Hydrat über.

Kupplungsprodukte aus Benzylamin und acyclischen Oxy- sowie Carboxy-aminen.

N.N'-Dimethyl-N.N'-dibenzyl-äthylendiamin $C_{18}H_{24}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Methylbenzylamin mit Äthylenbromid bei Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol (CLARKE, *Soc.* **99**, 1935). — Gelbliches Öl. Kp_{10}: 198°. $D_4^{18,8}$: 0,9717. $n_\alpha^{18,8}$: 1,5324. Mischbar mit organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzylchlorid in Alkohol bei 56°: C., *Soc.* **99**, 1929.

N-Methyl-N.N'-diphenyl-N'-benzyl-äthylendiamin-N'-hydroxymethylat, Methyl-[β-methylanilino-äthyl]-phenyl-benzyl-ammoniumhydroxyd $C_{23}H_{28}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(C_6H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$.

a) Inaktive Form *(S. 1067)*. — Jodid. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 119° (WEDEKIND, PASCHKE, *B.* **44**, 1411).

b) Linksdrehende Form *(S. 1068)*. — Jodid $C_{23}H_{27}N_2\cdot I$. Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol bei 25°: W., P., *B.* **44**, 1409. Autoracemisation in Alkohol und Alkohol + Chloroform: W., P. Zeitliche Änderung der Leitfähigkeit von alkoh. Lösungen: W., P.

N-Allyl-N.N'-diphenyl-N'-benzyl-trimethylendiamin-bis-hydroxymethylat, N.N'-Dimethyl-N-allyl-N.N'-diphenyl-N'-benzyl-trimethylen-bis-ammoniumhydroxyd $C_{27}H_{36}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(C_6H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(CH_2\cdot CH:CH_2)(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Zwei stereoisomere Bromid-Jodide (Salze der α-Form und der β-Form) entstehen aus äquimolekularen Mengen Methyl-[γ-methylanilino-propyl]-allyl-phenyl-ammoniumjodid und Benzylbromid; Trennung durch Behandeln mit kaltem Methanol, in dem das Salz der α-Form weniger löslich ist (WEDEKIND, GOOST, *B.* **49**, 945).

a) Salze der α-Form. — Bromid-Jodid $C_{27}H_{34}N_2BrI = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NBr(CH_3)(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NI(CH_3)(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. Schuppen (aus Methanol). Zersetzt sich bei 143° (W., G., *B.* **49**, 946). 100 cm³ Alkohol lösen bei Zimmertemperatur 2,2 g. — Perchlorat $C_{27}H_{34}(N\cdot ClO_4)_2$. Blättchen. Zersetzt sich bei 163—164°. — Bis-([d-campher]-β-sulfonat). Nadeln (aus Aceton). Drehungsvermögen in Wasser: W., G. — Bis-(α-brom-[d-campher]-π-sulfonat). Nadeln (aus Aceton). Färbt sich beim Aufbewahren schwach rot. Leicht löslich in Wasser unter Trübung. Drehungsvermögen in Wasser: W., G.

b) Salze der β-Form. — Bromid-Jodid $C_{27}H_{34}N_2BrI = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NBr(CH_3)(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NI(CH_3)(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. Gelbliche Flocken (aus Methanol + Äther). Zersetzt sich bei 128° (W., G., *B.* **49**, 948). 100 cm³ Alkohol lösen bei Zimmertemperatur 12 g. Färbt sich beim Aufbewahren bläulich. — Perchlorat $C_{27}H_{34}(N\cdot ClO_4)_2$. Blättchen. Zersetzt sich zwischen 142° und 149°. Färbt sich schnell blau.

N.N'-Diphenyl-N.N'-dibenzyl-trimethylendiamin-bis-hydroxymethylat, N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-N.N'-dibenzyl-trimethylen-bis-ammoniumhydroxyd, Trimethylen-bis-[methylphenylbenzylammoniumhydroxyd] $C_{31}H_{38}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(C_6H_5)(OH)\cdot CH_2]_2CH_2$ *(vgl. S. 1068)*. — Bis-([d-campher]-β-sulfonat) $C_{31}H_{36}(N\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{15}O)_2$. Nadeln (aus Methanol). Zersetzt sich bei 172° (WEDEKIND, MAYER, *B.* **49**, 940). — Bis-(α-brom-[d-campher]-π-sulfonat) $C_{31}H_{36}(N\cdot O_3S\cdot C_{10}H_{14}OBr)_2$. Krystalle (aus Methanol + Äther). Zersetzt sich bei 210°. Drehungsvermögen in Alkohol: W., M.

Benzylaminoessigsäure-benzylamid $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ *(S. 1068)*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 2 Mol Benzylamin und 1 Mol Chloressigsäureäthylester unter starker Kühlung, neben N-Benzyl-glycinäthylester (MANNICH, KUPHAL, *B.* **45**, 316). — $C_{16}H_{18}ON_2 + HCl$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 238—239°.

$\alpha.\beta$-Bis-benzylamino-propionsäure $C_{17}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus $\alpha.\beta$-Dibrom-propionsäure und Benzylamin in siedendem Chloroform (FRANKLAND, *Soc.* **97**, 1688). — Tafeln (aus Methanol). F: 181—184° (Zers.). Leicht löslich in warmem Methanol, ziemlich leicht in siedendem Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Löslich in ca. 900 Tln. Wasser von 14°. — $C_{17}H_{20}O_2N_2 + 2HCl$. Krystalle. Zersetzt sich bei 187°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

β-Benzylamino-α-carbaminylbenzylamino-propionsäure $C_{18}H_{21}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH[N(CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_5]\cdot CO_2H$. *B.* Aus $\alpha.\beta$-Bis-benzylamino-propionsäure, Kaliumcyanat und Salzsäure (FRANKLAND, *Soc.* **97**, 1689). — Prismen (aus Alkohol).

F: 200—201° (Zers.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure das Hydrochlorid des 1-Benzyl-5-[benzylamino-methyl]-hydantoins (Syst. No. 3774).

Meso(?)-α.α'-bis-benzylamino-bernsteinsäure $C_{18}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Das saure Benzylaminsalz entsteht aus Meso-α.α'-dibrom-bernsteinsäure und Benzylamin in siedendem Alkohol oder siedendem Wasser (FRANKLAND, *Soc.* **99**, 1778, 1781; **105**, 2885) oder aus dem sauren oder neutralen Benzylaminsalz der Brommaleinsäure durch Erhitzen mit Benzylamin und Alkohol (F., *Soc.* **99**, 1779, 1780; vgl. F., *Soc.* **105**, 2885); man erhält die freie Säure durch Behandeln des Benzylaminsalzes mit konz. Salzsäure und Fällen mit Wasser (F.). — Prismen (aus wäßr. Ammoniak). Zersetzt sich bei schnellem Erhitzen bei 260° (unkorr.) (F., *Soc.* **105**, 2882). Unlöslich in Alkohol, Äther und Wasser; leicht löslich in konz. Säuren und wäßr. Ammoniak (F., *Soc.* **99**, 1781). — $C_{18}H_{20}O_4N_2 + 2HCl$. Krystalle. F: 165° (Zers.) (F., *Soc.* **99**, 1781). Wird durch Wasser zersetzt. — Saures Benzylaminsalz $C_{18}H_{20}O_4N_2 + C_7H_9N$. Schwer löslich in Alkohol und Wasser (F., *Soc.* **99**, 1780). — Neutrales Benzylaminsalz $C_{18}H_{20}O_4N_2 + 2C_7H_9N$. Prismen (aus wäßr. Benzylamin-Lösung). F: 226—227° (Zers.) (F., *Soc.* **99**, 1783).

dl(?)-α.α'-Bis-benzylamino-bernsteinsäure $C_{18}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dl-α.α'-Dibrom-bernsteinsäure und Benzylamin in siedendem Wasser, siedendem Chloroform oder siedendem Alkohol, neben dem sauren Benzylaminsalz (FRANKLAND, *Soc.* **105**, 2881, 2883). — Prismen (aus verd. Ammoniak). F: 250° (unkorr.; Zers.) bei schnellem Erhitzen. Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Saures Benzylaminsalz $C_{18}H_{20}O_4N_2 + C_7H_9N$. Krystalle.

Kupplungsprodukte aus Benzylamin und anorganischen Säuren.

N-Chlor-benzylamin, Benzylchloramin $C_7H_8NCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NHCl$ *(S. 1068)*. *B.* Aus überschüssigem Benzylamin durch Einw. von N.N'-Dichlor-harnstoff (DATTA, *Am. Soc.* **34**, 1613; *Soc.* **101**, 169) oder von N-Chlor-urethan (D., GUPTA, *Am. Soc.* **36**, 389). — Wird durch Wasser unter Bildung von Benzaldehyd zersetzt (D., *Am. Soc.* **34**, 1614).

N-Chlor-dibenzylamin, Dibenzylchloramin $C_{14}H_{14}NCl = (C_6H_5\cdot CH_2)_2NCl$ *(S. 1068)*. Einw. von Kupferpulver in Benzol: WIELAND, FRESSEL, *A.* **392**, 153.

N.N-Dichlor-benzylamin, Benzyldichloramin $C_7H_7NCl_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NCl_2$ *(S. 1069)*. *B.* Aus Benzylamin durch Einw. von überschüssigem N.N'-Dichlor-harnstoff (DATTA, *Am. Soc.* **34**, 1613; *Soc.* **101**, 169) oder überschüssigem N-Chlor-urethan (D., GUPTA, *Am. Soc.* **36**, 389). — Geht an der Luft in Benzoesäure über (D., *Am. Soc.* **34**, 1614; vgl. NOYES, *Am. Soc.* **34**, 1615). Wird durch Wasser langsam unter Bildung von Benzaldehyd zersetzt (D.; vgl. N.).

4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-benzylamid $C_{13}H_{12}O_2NClS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und Benzylamin in Äther in Gegenwart von Pyridin (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1818). — Nadeln. F: 108—109°.

Benzylsulfonsäure-benzylamid, Benzylsulfonyl-benzylamin $C_{14}H_{15}O_2NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Kaliumverbindung des Benzylsulfonsäureamids und Benzylchlorid in Alkohol (JOHNSON, AMBLER, *Am. Soc.* **36**, 385). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145—146°. Unlöslich in Wasser. Schwer löslich in verd. Natronlauge. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° Benzylchlorid und Benzylamin.

Benzolsulfonsäure-[(2-nitro-phenyl)-benzylamid] $C_{19}H_{16}O_4N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Benzolsulfonsäure-[2-nitro-anilids] durch Einw. von Benzylbromid (OPOLSKI, *C.* **1910 II**, 879). — F: 148—149°.

p-Toluolsulfonsäure-carboxymethylbenzylamid, N-p-Toluolsulfonyl-N-benzyl-glycin $C_{16}H_{17}O_4NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Erwärmen von p-Toluolsulfonylglycinäthylester mit 1,1 Mol Benzylbromid und 1 Mol alkoh. Kalilauge auf 60°; man verseift den Äthylester mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (E. FISCHER, v. MECHEL, *B.* **49**, 1361). — F: 141° (korr.) nach vorherigem Sintern. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, Essigester und warmem Benzol, weniger löslich in Äther, schwer in Ligroin und Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 100° N-Benzyl-glycin.

Linksdrehendes p-Toluolsulfonsäure-[(α-carboxy-äthyl)-benzylamid], N-p-Toluolsulfonyl-N-benzyl-l(+)-alanin $C_{17}H_{19}O_4NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(O_2S\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Erhitzen von linksdrehendem α-p-Toluolsulfamino-propionsäureäthylester mit 1,1 Mol Benzylbromid und 1 Mol alkoh. Kalilauge auf 50°; man verseift den Äthylester mit alkoh. Kalilauge (E. FISCHER, v. MECHEL, *B.* **49**, 1363).

— Krystalle (aus Ligroin) oder Krystalle mit $^1/_2$ Mol Xylol (aus Xylol + Petroläther). F: 79° bis 82°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Ligroin, Petroläther und heißem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —3,8° (in Alkohol; p = 5). — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 100° N-Benzyl-dl-alanin.

N-Chlor-[4-chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-benzylamid] $C_{13}H_{11}O_2NCl_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Einw. von unterchloriger Säure auf 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-benzylamid (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1818). — Prismen. F: 124°.

N-Brom-[4-chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-benzylamid] $C_{13}H_{11}O_2NClBrS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NBr \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Einw. von unterbromiger Säure auf 4-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-benzylamid (BAXTER, CHATTAWAY, *Soc.* **107**, 1818). — Gelbliche Prismen. F: 112°.

N-Nitroso-dibenzylamin, Dibenzyl-nitrosamin $C_{14}H_{14}ON_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot NO$ *(S. 1071)*. *B.* Aus Dibenzylamin und Isoamylnitrit bei Zimmertemperatur (SMIRNOW, Ж. **43**, 13; *C.* **1911** I, 1683). — F: 59—60°.

N-Nitroso-N-benzyl-harnstoff $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Benzylharnstoff durch Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure (WERNER, *Soc.* **115**, 1101). — Prismen. F: 101°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit 70%iger Kalilauge Phenyldiazomethan (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 131).

Substitutionsprodukte des Benzylamins.

Phenyl-[2-chlor-benzyl]-amin, [2-Chlor-benzyl]-anilin $C_{13}H_{12}NCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 1073)*. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von [2-Chlor-benzal]-anilin in einer Lösung von Äthylacetat und Kaliumacetat in verd. Alkohol an einer Blei- oder Kupferkathode (LAW, *Soc.* **101**, 161). — Kp_{760}: 325—327°.

Phenyl-[3-chlor-benzyl]-amin, [3-Chlor-benzyl]-anilin $C_{13}H_{12}NCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von [3-Chlor-benzal]-anilin in einer Lösung von Äthylacetat und Kaliumacetat in verd. Alkohol an einer Bleikathode (LAW, *Soc.* **101**, 161). — Fast farbloses Öl. Kp_{765}: 331—333°. — $C_{13}H_{12}NCl + HCl$. Krystalle. F: 190—191°.

Bis-[3-chlor-benzyl]-amin, 3.3'-Dichlor-dibenzylamin $C_{14}H_{13}NCl_2 = (C_6H_4Cl \cdot CH_2)_2NH$ *(S. 1074)*. *B.* Aus 3.3'-Dichlor-benzaldazin bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Eisessig + Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 179). — Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_{13}NCl_2 + HCl$. F: 227°. — $C_{14}H_{13}NCl_2 + HNO_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 133°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_{13}NCl_2 + HNO_3$. F: 203°. — $2C_{14}H_{13}NCl_2 + 2HCl + PtCl_4$. Bräunliche Nadeln (aus Alkohol). F: 222° (unter Dunkelfärbung). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

4-Chlor-benzylamin $C_7H_8NCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 1074)*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus N.N'-Bis-[4-chlor-benzyl]-harnstoff durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 533) oder aus 4-Chlor-benzylcarbamidsäureäthylester durch Kochen mit konz. Salzsäure (C., *J. pr.* [2] **89**, 532). — Kp_{734}: 215°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_7H_8NCl + HCl$. F: 259°. — Carbonat. F: 120°. — $C_7H_8NCl + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 160°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — $2C_7H_8NCl + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 244°.

Phenyl-[4-chlor-benzyl]-amin, [4-Chlor-benzyl]-anilin $C_{13}H_{12}NCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von [4-Chlor-benzal]-anilin in einer Lösung von Äthylacetat und Kaliumacetat in verd. Alkohol an einer Bleikathode (LAW, *Soc.* **101**, 160). — Gelbliches Öl. Kp_{765}: 333—334°. — $C_{13}H_{12}NCl + HCl$. F: 211,5—212,5°.

o-Tolyl-[4-chlor-benzyl]-amin, [4-Chlor-benzyl]-o-toluidin $C_{14}H_{14}NCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von [4-Chlor-benzal]-o-toluidin in einer Lösung von Äthylacetat und Kaliumacetat in verd. Alkohol an einer Bleikathode (LAW, *Soc.* **101**, 165). — Gelbliches Öl. Kp_{765}: 335—337°. — $C_{14}H_{14}NCl + HCl$. F: 181—182°.

m-Tolyl-[4-chlor-benzyl]-amin, [4-Chlor-benzyl]-m-toluidin $C_{14}H_{14}NCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von [4-Chlor-benzal]-m-toluidin in einer Lösung von Äthylacetat und Kaliumacetat in verd. Alkohol an einer Bleikathode (LAW, *Soc.* **101**, 165). — Krystalle (aus Petroläther). F: 38°. — $C_{14}H_{14}NCl + HCl$. F: 209° bis 210°.

p-Tolyl-[4-chlor-benzyl]-amin, [4-Chlor-benzyl]-p-toluidin $C_{14}H_{14}NCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von [4-Chlor-benzal]-p-toluidin in einer Lösung von Äthylacetat und Kaliumacetat in verd. Alkohol bei 35° an einer Bleikathode (LAW, *Soc.* **101**, 165). — F: 47—48°. — $C_{14}H_{14}NCl + HCl$. F: 221—222°.

Benzoesäure-[4-chlor-benzylamid], N-[4-Chlor-benzyl]-benzamid $C_{14}H_{12}ONCl$ = $C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-benzylamin und Benzoylchlorid in Natronlauge (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 535). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 140°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

4-Chlor-benzylcarbamidsäureäthylester, [4-Chlor-benzyl]-urethan $C_{10}H_{12}O_2NCl$ = $C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-phenylessigsäureazid beim Kochen mit verd. Alkohol, neben N.N'-Bis-[4-chlor-benzyl]-harnstoff (Hauptprod.) (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 531). — Blättchen (aus Ligroin). F: 62°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr wenig in Wasser.

N.N'-Bis-[4-chlor-benzyl]-harnstoff $C_{15}H_{14}ON_2Cl_2$ = $(C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot NH)_2CO$. *B.* Aus 4-Chlor-phenylessigsäureazid beim Kochen mit verd. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 532). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225°. Mäßig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser.

2-Nitro-benzylamin $C_7H_8O_2N_2$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 1076)*. *B.* Aus 1.3.5-Tris-[2-nitro-benzyl]-hexahydro-1.3.5-triazin (Syst. No. 3796) durch Kochen mit konz. Salzsäure (MAYER, ENGLISH, *A.* **417**, 76).

Diäthyl-[2-nitro-benzyl]-amin $C_{11}H_{16}O_2N_2$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Nitro-benzylchlorid mit Diäthylamin im Rohr auf dem Wasserbad (NOELTING, KREGCZY, *Bl.* [4] **19**, 336). Durch Nitrieren von Diäthylbenzylamin mit Salpeterschwefelsäure unterhalb 5°, neben Diäthyl-[3-nitro-benzyl]-amin und Diäthyl-[4-nitro-benzyl]-amin (N., K., *Bl.* [4] **19**, 335, 337). — Gelbe Flüssigkeit, die nach Heringslake riecht. Kp_{42}: 175—177°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr wenig in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{16}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 117°. 100 g der bei 16° gesättigten Lösung in 96%igem Alkohol enthalten 1,37 g.

Bis-[2-nitro-benzyl]-amin, 2.2'-Dinitro-dibenzylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3$ = $(O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2NH$ *(S. 1078)*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Benzylsulfonsäure-[bis-(2-nitro-benzyl)-amid] durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 130—140° (JOHNSON, BAILEY, *Am. Soc.* **38**, 2144). — $C_{14}H_{13}O_4N_3 + HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 245°.

Benzylsulfonsäure-[2-nitro-benzylamid] $C_{14}H_{14}O_4N_2S$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylsulfonsäureamid durch Einw. von 2-Nitro-benzylchlorid, neben Benzylsulfonsäure-[bis-(2-nitro-benzyl)-amid] (JOHNSON, BAILEY, *Am. Soc.* **38**, 2144). — Krystalle (aus Alkohol). F: 124—126°. Löslich in verd. Natronlauge.

Benzylsulfonsäure-[bis-(2-nitro-benzyl)-amid] $C_{21}H_{19}O_6N_3S$ = $(O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2N\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylsulfonsäureamid durch Einw. von 2-Nitro-benzylchlorid, neben Benzylsulfonsäure-[2-nitro-benzylamid] (JOHNSON, BAILEY, *Am. Soc.* **38**, 2144). — Prismen (aus Eisessig). F: 169—170°.

Diäthyl-[3-nitro-benzyl]-amin $C_{11}H_{16}O_2N_2$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Nitro-benzylchlorid mit Diäthylamin im Rohr auf dem Wasserbad (NOELTING, KREGCZY, *Bl.* [4] **19**, 336). Durch Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Diäthylbenzylamin unterhalb 5°, neben Diäthyl-[2-nitro-benzyl]-amin und Diäthyl-[4-nitro-benzyl]-amin (N., K., *Bl.* [4] **19**, 335, 337). — Gelbe Flüssigkeit, die nach Heringslake riecht. Kp_{42}: 206—208°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr wenig in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{16}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 161°. 100 g der bei 16° gesättigten Lösung in 96%igem Alkohol enthalten 0,235 g.

Phenyl-[3-nitro-benzyl]-amin, [3-Nitro-benzyl]-anilin $C_{13}H_{12}O_2N_2$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 1083)*. *B.* {Beim 2-stündigen Erhitzen .... (PURGOTTI, MONTI, *G.* **30** II, 256)}; v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3956).

4-Nitro-benzylamin $C_7H_8O_2N_2$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 1084)*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 4-Nitro-benzylcarbamidsäureäthylester beim Kochen mit konz. Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 526) oder aus N.N'-Bis-[4-nitro-benzyl]-harnstoff durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (C.). — Nadeln. F: 40° (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2197; v. BR., Priv.-Mitt.). — $C_7H_8O_2N_2 + HCl$. F: 222° (C.).

Diäthyl-[4-nitro-benzyl]-amin $C_{11}H_{16}O_2N_2$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-benzylchlorid mit Diäthylamin im Rohr auf dem Wasserbad (NOELTING, KREGCZY, *Bl.* [4] **19**, 336). Als Hauptprodukt beim Nitrieren von Diäthylbenzylamin mit Salpeterschwefelsäure unterhalb 5°, neben Diäthyl-[2-nitro-benzyl]-amin und Diäthyl-[3-nitro-benzyl]-amin (N., K., *Bl.* [4] **19**, 335, 337). — Gelbe Flüssigkeit, die nach Heringslake riecht. Kp_{42}: 219—221°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr wenig in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{16}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 131°. 100 g der bei 16° gesättigten Lösung in 96%igem Alkohol enthalten 0,564 g.

Bis-[4-nitro-benzyl]-amin, 4.4'-Dinitro-dibenzylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2NH$ *(S. 1086)*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Benzylsulfonsäure-[bis-(4-nitro-benzyl)-amid] durch Behandeln mit konz. Salzsäure (JOHNSON, BAILEY, *Am. Soc.* **38**, 2144).

4-Nitro-benzylcarbamidsäureäthylester, [4-Nitro-benzyl]-urethan $C_{10}H_{12}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 1088)*. *B.* Aus 4-Nitro-phenylessigsäureazid beim Kochen mit absol. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 525). — Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

N.N'-Bis-[4-nitro-benzyl]-harnstoff $C_{15}H_{14}O_5N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH)_2CO$ *(S. 1088)*. *B.* Aus 4-Nitro-phenylessigsäureazid durch Erhitzen mit Wasser zuerst auf 45°, dann auf 100° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 526).

Benzylsulfonsäure-[4-nitro-benzylamid] $C_{14}H_{14}O_4N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylsulfonsäureamid durch Einw. von 4-Nitro-benzylchlorid, neben Benzylsulfonsäure-[bis-(4-nitro-benzyl)-amid] (JOHNSON, BAILEY, *Am. Soc.* **38**, 2144). — Krystalle (aus Eisessig). F: 182—183°. Löslich in verd. Natronlauge.

Benzylsulfonsäure-[bis-(4-nitro-benzyl)-amid] $C_{21}H_{19}O_6N_3S = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2N\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylsulfonsäureamid durch Einw. von 4-Nitro-benzylchlorid, neben Benzylsulfonsäure-[4-nitro-benzylamid] (JOHNSON, BAILEY, *Am. Soc.* **38**, 2144). — Nadeln (aus Eisessig). F: 193—194°. Unlöslich in verd. Natronlauge.

Isoamyl-bis-(x-nitro-benzyl)-amin $C_{19}H_{23}O_4N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2N\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Isoamyldibenzylamin durch Einw. von Salpeterschwefelsäure in der Kälte (ISHIZAKA, *B.* **47**, 2459). — $C_{19}H_{23}O_4N_3 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 186—187° (bei schnellem Erhitzen). Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr wenig in Wasser.

Phenyl-[6-brom-2-nitro-benzyl]-amin, [6-Brom-2-nitro-benzyl]-anilin $C_{13}H_{11}O_2N_2Br = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Brom-2-nitro-benzylbromid und Anilin in siedendem Alkohol (REICH, TURKUS, *Bl.* [4] **21**, 109). — Rote Krystalle (aus Ligroin). F: 105°.

2.6-Dinitro-benzylamin $C_7H_7O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus N-[2.6-Dinitro-benzyl]-phthalimid durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 170—180° (REICH, OGANESSIAN, *Bl.* [4] **21**, 119). — Braune Nadeln (aus Petroläther). F: 88°. — Schwärzt sich und verharzt allmählich an der Luft. Gibt bei Einw. von salpetriger Säure 2.6-Dinitro-benzylalkohol. — Hydrochlorid. F: 185°. — Chloroplatinat. Braune Krystalle. F: 193°. Leicht löslich in Wasser.

Phenyl-[2.6-dinitro-benzyl]-amin, [2.6-Dinitro-benzyl]-anilin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2.6-Dinitro-benzylbromid mit Anilin in Alkohol auf dem Wasserbad (REICH, *B.* **45**, 806). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 108°. — Färbt sich am Licht dunkelrot (R.). Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in wäßr. Aceton [2.6-Dinitro-benzal]-anilin (R.). Liefert bei der Reduktion mit Ammoniumsulfid [6-Nitro-2-amino-benzyl]-anilin, mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure 4-Nitro-2-phenyl-indazol (R., GHAZARIAN, *Bl.* [4] **19**, 260). — $C_{13}H_{11}O_4N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (R.).

Bis-[2.6-dinitro-benzyl]-amin $C_{14}H_{11}O_8N_5 = [(O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2]_2NH$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von 2.6-Dinitro-benzylbromid in Benzol (REICH, OGANESSIAN, *Bl.* [4] **21**, 118). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 194°. — Hydrobromid. F: 202°. — Sulfat. F: 235°. — Chloroplatinat. F: 236°.

Essigsäure-[(2.6-dinitro-benzyl)-anilid], N-[2.6-Dinitro-benzyl]-acetanilid $C_{15}H_{13}O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenyl-[2.6-dinitro-benzyl]-amin und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (REICH, GHAZARIAN, *Bl.* [4] **19**, 262). — Graue Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 137—138°. — Wird durch Ammoniumsulfid zu N-[6-Nitro-2-amino-benzyl]-acetanilid reduziert.

Essigsäure-[bis-(2.6-dinitro-benzyl)-amid], N.N-Bis-[2.6-dinitro-benzyl]-acetamid $C_{16}H_{13}O_9N_5 = [(O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2]_2N\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln. F: 189° (REICH, OGANESSIAN, *Bl.* [4] **21**, 119).

Benzoesäure-[(2.6-dinitro-benzyl)-anilid], N-[2.6-Dinitro-benzyl]-benzanilid $C_{20}H_{15}O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-[2.6-dinitro-benzyl]-amin und Benzoylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (REICH, GHAZARIAN, *Bl.* [4] **19**, 263). — Krystalle (aus Alkohol). F: 145°. — Liefert bei der Reduktion mit Ammoniumsulfid N-[6-Nitro-2-amino-benzyl]-benzanilid.

Phenyl-[2.6-dinitro-benzyl]-nitrosamin $C_{13}H_{10}O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-N-[2.6-dinitro-benzyl]-hydrazin durch Einw. von Natriumnitrit und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (REICH, *Bl.* [4] **21**, 117). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 116°. Bräunt sich an der Luft.

Bis-[2.6-dinitro-benzyl]-nitrosamin $C_{14}H_{10}O_9N_6 = [(O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2]_2N\cdot NO$. Krystalle. F: 173° (REICH, OGANESSIAN, *Bl.* [4] **21**, 119).

Phenyl-[2.4.6-trinitro-benzyl]-amin, [2.4.6-Trinitro-benzyl]-anilin $C_{13}H_{10}O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-benzylbromid und Anilin in siedendem Benzol (REICH, WETTER, WIDMER, *B.* **45**, 3058). — Braune Nadeln. F: 151°.

[3-Nitro-phenyl]-[2.4.6-trinitro-benzyl]-amin, N-[2.4.6-Trinitro-benzyl]-3-nitro-anilin $C_{13}H_9O_8N_5 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-benzylbromid und 3-Nitro-anilin in siedendem Benzol (REICH, WETTER, WIDMER, *B.* **45**, 3059). — Rote Nadeln. F: 153°.

o-Tolyl-[2.4.6-trinitro-benzyl]-amin, [2.4.6-Trinitro-benzyl]-o-toluidin $C_{14}H_{12}O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-benzylbromid und o-Toluidin in siedendem Benzol (REICH, WETTER, WIDMER, *B.* **45**, 3059). — Orangegelbe Nadeln. F: 140°.

p-Tolyl-[2.4.6-trinitro-benzyl]-amin, [2.4.6-Trinitro-benzyl]-p-toluidin $C_{14}H_{12}O_6N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-benzylbromid und p-Toluidin in siedendem Benzol (REICH, WETTER, WIDMER, *B.* **45**, 3059). — Braune Nadeln. F: 122°.

3. Amine $C_8H_{11}N$.

1. ***Derivate eines Aminocyclooctatriens*** $C_8H_{11}N = C_8H_9\cdot NH_2$ ***mit unbekannter Lage der Doppelbindungen.***

Dimethylaminocyclooctatrien $C_{10}H_{15}N = C_8H_9\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben Bis-dimethyl-amino-cyclooctadien beim Erhitzen von Cyclooctatriendibromid (Ergw. Bd. V, S. 62) mit Dimethylamin in Benzol (WILLSTÄTTER, WASER, *B.* **44**, 3438). — Leicht bewegliches Öl. Kp_{10}: 81—91°. D_4^0: 0,946; D_4^{20}: 0,934. Löst sich in warmem Wasser schwerer als in kaltem. — Färbt sich an der Luft rasch dunkelbraun. — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen (aus Wasser). F: 200° (Zers.).

Trimethyl-cyclooctatrienyl-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{19}ON = C_8H_9\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{18}N\cdot I$. Prismen (aus Wasser). F: 224—225° (Zers.) (WILLSTÄTTER, WASER, *B.* **44**, 3438). Schwer löslich in Wasser, sehr wenig in Chloroform.

2. ***2-Amino-1-äthyl-benzol, 2-Äthyl-anilin*** $C_8H_{11}N = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ ***(S. 1089).*** Kp: 210—211°; n_D^{22}: 1,5584 (SCHREINER, *J. pr.* [2] **81**, 559).

2-Dimethylamino-1-äthyl-benzol, N.N-Dimethyl-2-äthyl-anilin, o-Äthyl-dimethylanilin $C_{10}H_{15}N = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Chlormethylat des 1-Methyl-indolins bei der Reduktion mit Natriumamalgam in heißer wäßriger Lösung, neben Dimethyl-β-phenäthyl-amin und viel 1-Methyl-indolin (v. BRAUN, NEUMANN, *B.* **49**, 1286). — Anilin-ähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{19}: 87—88°; Kp_{747}: 196—197°. — Reagiert mit Methyljodid sehr langsam. — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Lachsfarben. Zersetzt sich bei 273—275°. — Pikrat $C_{10}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 145°.

Trimethyl-[2-äthyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{19}ON = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{18}N\cdot I$. *B.* In geringer Menge bei wochenlanger Einw. von Methyljodid auf 2-Dimethylamino-1-äthyl-benzol (v. BRAUN, NEUMANN, *B.* **49**, 1287). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 162—164°.

2-Amino-1-[β-chlor-äthyl]-benzol, 2-[β-Chlor-äthyl]-anilin $C_8H_{10}NCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Benzamino-1-[β-chlor-äthyl]-benzol bei 6-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120° (v. BRAUN, *B.* **45**, 1279). — Hydrochlorid. F: 205°. — Chloroplatinat. F: 195°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Wird durch warmes Wasser zersetzt.

2-Benzamino-1-[β-chlor-äthyl]-benzol $C_{15}H_{14}ONCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Benzoyl-indolin mit Phosphorpentachlorid auf 135—140° und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eiswasser (v. BRAUN, SOBECKI, *B.* **44**, 2160). — Fast farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 120°.

3. ***3-Amino-1-äthyl-benzol, 3-Äthyl-anilin*** $C_8H_{11}N = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ ***(S. 1090).*** *B.* Aus 3-Amino-acetophenon durch Erhitzen mit 1,2 Mol Hydrazinhydrat auf

160° und weiteres Erhitzen des entstandenen Gemisches von Hydrazon und Azin mit überschüssigem Hydrazinhydrat auf 210° oder mit Natriumäthylat auf 160° (F. MAYER, ENGLISH, *A.* **417**, 84).

4. ***4 - Amino - 1 - äthyl - benzol, 4 - Äthyl - anilin*** $C_8H_{11}N = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ *(S. 1090)*. *B.* Aus dem (nicht näher beschriebenen) Hydrazon des 4-Amino-acetophenons beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 160° (WOLFF, *A.* **394**, 91). — Kp: 216° (W.), 213—214° (SCHREINER, *J. pr.* [2] **81**, 559). n_D^{23}: 1,5529 (SCH.).

4-Amino-1-[β-chlor-äthyl]-benzol, 4-[β-Chlor-äthyl]-anilin $C_8H_{10}NCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-1-[β-chlor-äthyl]-benzol mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (v. BRAUN, *B.* **45**, 1279). — Gelbbraune Flüssigkeit von campherartigem Geruch. — Geht beim Erhitzen auf 100° übersteigende Temperaturen in amorphe Produkte über (v. B., *B.* **45**, 1284). Reines 4-[β-Chlor-äthyl]-anilin wird beim Abdestillieren einer äther. Lösung und nachfolgenden Erhitzen auf 80° entgegen der Angabe von v. BRAUN (*B.* **45**, 1284) nicht verändert (FERBER, *B.* **62**, 188; vgl. a. v. B., REICH, *A.* **445**, 228). Einw. von Alkalien: v. B.; F. — $C_8H_{10}NCl + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 205° (v. B., *B.* **45**, 1279). Schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser und Alkohol. — $2C_8H_{10}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Rote Nadeln (aus Wasser). F: 192° (v. B., *B.* **45**, 1280). Leicht löslich in heißem Wasser. — Pikrat $C_8H_{10}NCl + C_6H_3O_7N_3$. F: 155° (v. B., *B.* **45**, 1280). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

4-Benzamino-1-[β-chlor-äthyl]-benzol $C_{15}H_{14}ONCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-[β-Chlor-äthyl]-anilin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. BRAUN, *B.* **45**, 1280). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 128°. Sehr wenig löslich in Ligroin.

2-Nitro-4-amino-1-[β-chlor-äthyl]-benzol, 3-Nitro-4-[β-chlor-äthyl]-anilin $C_8H_9O_2N_2Cl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$. *B.* Durch Nitrierung von 4-[β-Chlor-äthyl]-anilin mit Salpeterschwefelsäure (v. BRAUN, BARTSCH, *B.* **46**, 3051). — Gelbrote Blättchen (aus Äther + Ligroin). F: 84°. — $C_8H_9O_2N_2Cl + HCl$. F: 190°. Schwer löslich in Alkohol und in kaltem Wasser.

2-Nitro-4-benzamino-1-[β-chlor-äthyl]-benzol $C_{15}H_{13}O_3N_2Cl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-4-amino-1-[β-chlor-äthyl]-benzol und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. BRAUN, BARTSCH, *B.* **46**, 3052). — F: 130°. Schwer löslich in Alkohol.

5. ***1¹-Amino-1-äthyl-benzol, α-Amino-α-phenyl-äthan, α-Phenyl-äthylamin, α-Phenäthylamin*** $C_8H_{11}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$.

a) ***Rechtsdrehendes α-Phenyl-äthylamin, d-α-Phenäthylamin*** $C_8H_{11}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ *(S. 1092)*. Kp_{16}: 77—77,5° (HOLMBERG, *B.* **45**, 999). α_D^{19}: +38,7° (l = 10 cm) (H.); α_D^{20}: +9,5° (l = 2,5 cm) (PARCK, *J. pr.* [2] **86**, 287). $[\alpha]_D^{20}$: +31,0° (in absol. Alkohol; c = 2,1) (P.). — Liefert bei Einw. von salpetriger Säure schwach linksdrehende Präparate von Methylphenylcarbinol (H.). — Salze der α.α'-Dimethyl-glutarsäuren $C_8H_{11}N + C_7H_{12}O_4$ s. Ergw. Bd. II, S. 284. — Salz der l-Atrolactinsäure $C_8H_{11}N + C_9H_{10}O_3$ s. Ergw. Bd. X, S. 113. — Salz der linksdrehenden Äthyl-phenyl-glykolsäure $C_8H_{11}N + C_{10}H_{12}O_3$ s. Ergw. Bd. X, S. 117. — Salze der linksdrehenden Äthylxanthogenbernsteinsäure $C_8H_{11}N + C_7H_{10}O_5S_2$ s. Ergw. Bd. III/IV, S. 156. — Salze der opt.-akt. β-[Äthylxanthogen]-succinamidsäuren s. Ergw. Bd. III/IV, S. 155, 156.

Benzyl-d-α-phenäthyl-amin $C_{15}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus d-α-Phenäthylamin und 1 Mol Benzylchlorid auf dem Wasserbad, neben Dibenzyl-d-α-phenäthyl-amin (PARCK, *J. pr.* [2] **86**, 287). Entsteht in optisch unreiner Form bei der Spaltung von Benzyl-dl-α-phenäthyl-amin mit d-Weinsäure (P.). — $[\alpha]_D^{20}$: +39,9° (unverd.), +56,2° (in absol. Alkohol; c = 4,3). — Hydrochlorid. F: 177°. — Nitrat. F: 113°. — d-Tartrat $C_{15}H_{17}N + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Tafeln. F: 62°. An der Luft beständig.

Dibenzyl-d-α-phenäthyl-amin $C_{22}H_{23}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Neben Benzyl-d-α-phenäthyl-amin aus d-α-Phenäthylamin und 1 Mol Benzylchlorid auf dem Wasserbad (PARCK, *J. pr.* [2] **86**, 287). — Nadeln. F: 74°. $[\alpha]_D^{20}$: +99,3° (in absol. Alkohol; c = 1,3). — $C_{22}H_{23}N + HCl$. Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 197°.

N.N'-Di-d-α-phenäthyl-harnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = [C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH]_2CO$. *B.* Bei 5-stdg. Erwärmen von S-Methyl-N.N'-di-d-α-phenäthyl-isothioharnstoff (S. 470) mit verd. Alkohol (OHLSSON, *B.* **49**, 1344). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210°. $[\alpha]_D$: +59° (in Alkohol; c = 0,4).

N.N'-Di-d-α-phenäthyl-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = [C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH]_2CS$. *B.* Aus d-α-Phenäthylamin und Schwefelkohlenstoff in siedendem Alkohol (LOVÉN, OHLSSON, *B.* **47**, 1535). Bei der Einw. von d-α-Phenäthylamin auf Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure

in siedendem Wasser (KALLENBERG, *B.* **52**, 2061). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195,5° (L., O.), 195—197° (K.). $[\alpha]_D$: —22,1° (in Alkohol; p = 1) (L., O.), —13,5° (in absol. Alkohol; c = 0,6) (K.).

d-α-Phenäthyl-dithiocarbamidsäure-carboxymethylester $C_{11}H_{13}O_2NS_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Chloressigsäure auf das aus d-α-Phenäthylamin, Schwefelkohlenstoff und verd. Kalilauge entstehende Kaliumsalz der d-α-Phenäthyl-dithiocarbamidsäure (KALLENBERG, *B.* **52**, 2062). — Krystallpulver (aus Essigester + Tetrachlorkohlenstoff). F: 101—102°. $[\alpha]_D$: +120,4° (in absol. Alkohol; c = 1,5). — Geht beim Erwärmen mit verd. Essigsäure in N-d-α-Phenäthyl-rhodanin (Syst. No. 4298) über.

S-Methyl-N.N'-di-d-α-phenäthyl-isothioharnstoff $C_{18}H_{22}N_2S = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot N: C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus N.N'-Di-d-α-phenäthyl-thioharnstoff und Methyljodid bei 1-stdg. Kochen auf dem Wasserbad (OHLSSON, *B.* **49**, 1343). — F: 68°. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Alkohol N.N'-Di-d-α-phenäthyl-harnstoff und Methylmercaptan. — Hydrojodid. F: 144°.

b) ***Linksdrehendes α-Phenyl-äthylamin, l-α-Phenäthylamin*** $C_8H_{11}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ *(S. 1093)*. *B.* Bei der Einw. von Brom in Alkohol auf 3-[l-α-Phenäthylimino-methyl]-d-campher *(Hptw., S. 1093)* (POPE, READ, *Soc.* **103**, 451). — Kp_{16}: 77—77,5°; D_4^{20}: 0,952 (HOLMBERG, *B.* **45**, 999). α_D^{16}: —38,8° (l = 10 cm) (H.); $[\alpha]_D^{20}$: —31,5° (in absol. Alkohol; c = 3,2) (PARCK, *J. pr.* [2] **86**, 288). — Salz der l(+)-Mandelsäure $C_8H_{11}N + C_8H_8O_3$ s. Ergw. Bd. X, S. 84. — Salz der d-Atrolactinsäure $C_8H_{11}N + C_9H_{10}O_3$ s. Ergw. Bd. X, S. 113. — Salz der rechtsdrehenden Äthylxanthogenbernsteinsäure $C_8H_{11}N + C_7H_{10}O_5S_2$ s. Ergw. Bd. III/IV, S. 155. — Salz der rechtsdrehenden β-[Äthylxanthogen]-succinamidsäure $C_8H_{11}N + C_7H_{11}O_4NS_2$ s. Ergw. Bd. III/IV, S. 156.

S. 1093, Zeile 14 v. o. statt „$[\alpha]_D^{t}$: —39,72°" lies „α_D^{t}: —39,72° (l = 10 cm)".

Benzyl-l-α-phenäthyl-amin $C_{15}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Spaltung von Benzyl-dl-α-phenäthyl-amin mit d-Weinsäure in wäßr. Lösung (PARCK, *J. pr.* [2] **86**, 286). Neben Dibenzyl-l-α-phenäthyl-amin aus l-α-Phenäthylamin und 1 Mol Benzylchlorid auf dem Wasserbad (P., *J. pr.* [2] **86**, 287). — Kp_{15}: 171°. $[\alpha]_D^{20}$: —39,7° (unverd.), —56,1° (in absol. Alkohol; c = 3,1). — d-Tartrat $C_{15}H_{17}N + C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Prismen (aus Wasser). F: 72°. Verwittert an der Luft.

Dibenzyl-l-α-phenäthyl-amin $C_{22}H_{23}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Neben Benzyl-l-α-phenäthylamin aus l-α-Phenäthylamin und 1 Mol Benzylchlorid auf dem Wasserbad (PARCK, *J. pr.* [2] **86**, 287). — Nadeln. F: 74°. $[\alpha]_D^{20}$: —97,7° (in absol. Alkohol; c = 1,8). — $C_{22}H_{23}N + HCl$. Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 197°.

Benzoesäure-l-α-phenäthylamid, Benzoyl-l-α-phenäthylamin $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 1093)*. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 119,5° (POPE, READ, *Soc.* **103**, 451). $[\alpha]_D^{20}$ in Benzol: —40,1° (c = 3), —43,7° (c = 2,4), —52,5° (c = 0,8); Rotationsdispersion von Lösungen in Benzol: P., R.

N.N'-Di-l-α-phenäthyl-harnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = [C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH]_2CO$. *B.* Aus S-Methyl-N.N'-di-l-α-phenäthyl-isothioharnstoff beim Erwärmen mit verd. Alkohol (OHLSSON, *B.* **49**, 1344). — F: 210°.

N.N'-Di-l-α-phenäthyl-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = [C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH]_2CS$. *B.* Aus l-α-Phenäthylamin und Schwefelkohlenstoff in siedendem Alkohol (LOVÉN, OHLSSON, *B.* **47**, 1535). Bei der Einw. von l-α-Phenäthylamin auf Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure in siedendem Wasser (KALLENBERG, *B.* **52**, 2061). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195,5° (L., O.), 195—197° (K.). $[\alpha]_D$: +22,5° (in Alkohol; p = 0,9—1,1) (L., O.), +14,1° (in absol. Alkohol; c = 0,7) (K.).

l-α-Phenäthyl-dithiocarbamidsäure-carboxymethylester $C_{11}H_{13}O_2NS_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Chloressigsäure auf das aus l-α-Phenäthylamin, Schwefelkohlenstoff und verd. Kalilauge entstehende Kaliumsalz der l-α-Phenäthyl-dithiocarbamidsäure (KALLENBERG, *B.* **52**, 2063). — F: 101—102°. $[\alpha]_D$: —121,0° (in absol. Alkohol; c = 1,5). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Essigsäure N-l-α-Phenäthyl-rhodanin (Syst. No. 4298).

S-Methyl-N.N'-di-l-α-phenäthyl-isothioharnstoff $C_{18}H_{22}N_2S = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot N: C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus N.N'-Di-l-α-phenäthyl-thioharnstoff und Methyljodid bei 1-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad (OHLSSON, *B.* **49**, 1342). — Tafeln oder Prismen (aus Petroläther). F: 68°. $[\alpha]_D$: +96° (in Alkohol; c = 4). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Alkohol auf dem Wasserbad N.N'-Di-l-α-phenäthyl-harnstoff und Methylmercaptan. — $C_{18}H_{22}N_2S + HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 149,5°. $[\alpha]_D$: +193° (in Alkohol; c = 3,7). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_{18}H_{22}N_2S + HI$. Fast farblose Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 144°. $[\alpha]_D$: +138° (in Alkohol; c = 10—12).

c) ***Inaktives α-Phenyl-äthylamin, dl-α-Phenäthylamin*** $C_8H_{11}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ *(S. 1094)*. *B.* {Durch 6-stündiges Erhitzen von 10 g Acetophenon mit 20 g Ammoniumformiat .... *A. ch.* [8] **15**, 141}; DE LEEUW, *R.* **30**, 241). Neben anderen Verbindungen beim Leiten von Acetophenonoxim mit Wasserstoff über Nickel bei 250—270° (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] **9**, 465). Neben β-Amino-β-phenyl-äthylalkohol bei der Reduktion von ω-Oxy-acetophenon-oxim mit Natriumamalgam in Alkohol (GABRIEL, COLMAN, *B.* **47**, 1867; KÖTZ, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **90**, 137). — Kp_{760}: 187,5—188° (DE L., *R.* **30**, 242); Kp_{14}: 74,5—75,5° (HOLMBERG, *B.* **45**, 999). D_4^{25}: 0,953; Viscosität bei 25°: 0,0166 g/cm sec (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1015). — Über physiologische Wirkung vgl. BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28.

Methyl-dl-α-phenäthyl-amin $C_9H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 1094)*. *B.* Durch Behandlung von dl-α-Phenäthylamin mit Methyljodid und Kalilauge (KÖTZ, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **90**, 138).

Äthyl-dl-α-phenäthyl-amin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_2H_5$ *(S. 1094)*. *B.* Aus dl-α-Phenäthylamin durch Umsetzen mit Diäthylsulfat und nachfolgende Behandlung mit Natronlauge (WIELAND, FRESSEL, *B.* **44**, 903). Bei der Reduktion von N-Äthyl-N′-phenyl-N-α-phenäthyl-hydrazin mit Zinkstaub und Eisessig (W., F.). — Kp_{715}: 197°. — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 196—197°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Isopropyl-dl-α-phenäthyl-amin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dl-α-Phenäthylamin und Isopropyljodid bei 100° im Einschlußrohr (DE LEEUW, *R.* **30**, 246). — F: —26°. Kp_{20}: ca. 92°. D_4^{14}: 0,905. n_D^{14}: 1,4996. — $C_{11}H_{17}N + HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 235,5° (DE L., *R.* **30**, 247). Löslich in Alkohol und Benzol. — $C_{11}H_{17}N + HNO_2$. Krystalle (aus Essigester). F: 122° (Zers.) (DE L., *R.* **30**, 258). Löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Essigester. — Pikrat $C_{11}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 157,5° (DE L., *R.* **30**, 259).

Benzyl-dl-α-phenäthyl-amin $C_{15}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Neben Dibenzyl-dl-α-phenäthyl-amin aus dl-α-Phenäthylamin und 1 Mol Benzylchlorid auf dem Wasserbad (PARCK, *J. pr.* [2] **86**, 284). — Kp_{15}: 171°. D^{20}: 1,009. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Nimmt aus der Luft nur sehr langsam Kohlendioxyd auf. — Läßt sich mit Hilfe von d-Weinsäure in die optisch-aktiven Komponenten spalten. — $C_{15}H_{17}N + HCl$. Prismen (aus Wasser). F: 184°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_{15}H_{17}N + H_2SO_4$. Krystalle. F: 166°. Leicht löslich in Wasser. — $C_{15}H_{17}N + HNO_3$. Nadeln. F: 124°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Oxalat $C_{15}H_{17}N + C_2H_2O_4$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 193°. Sehr wenig löslich in Wasser und in absol. Alkohol.

Dibenzyl-dl-α-phenäthyl-amin $C_{22}H_{23}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Neben Benzyl-dl-α-phenäthyl-amin aus dl-α-Phenäthylamin und 1 Mol Benzylchlorid auf dem Wasserbad (PARCK, *J. pr.* [2] **86**, 284, 287). — Nadeln. F: 58°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — $C_{22}H_{23}N + HCl$. Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 196°.

Inakt. Di-α-phenäthyl-amin $C_{16}H_{19}N = [C_6H_5 \cdot CH(CH_3)]_2NH$ *(S. 1095)*. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Leiten von Acetophenonoxim mit Wasserstoff über Nickel bei 250—270° (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] **9**, 465). Über Bildung aus α-Phenäthylamin und α-Phenäthylbromid vgl. DE LEEUW, *R.* **30**, 249. — Kp: 295—298°; D^{13}: 1,018; n_D: 1,573 (M., M.).

Ameisensäure-dl-α-phenäthylamid, Formyl-dl-α-phenäthylamin $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CHO$ *(S. 1095)*. *B.* {Durch 5-stündiges Erhitzen .... *A. ch.* [8] **15**, 141}; DE LEEUW, *R.* **30**, 241). — F: 47°. Kp_{22}: 184,5—186°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Ligroin.

Racemischer N.N′-Di-α-phenäthyl-harnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = [C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH]_2CO$. *B.* Aus gleichen Teilen der beiden aktiven Komponenten (OHLSSON, *B.* **49**, 1344). — F: 180°.

meso-N.N′-Di-α-phenäthyl-harnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = [C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH]_2CO$. *B.* Aus meso-S-Methyl-N.N′-di-α-phenäthyl-isothioharnstoff (S. 472) beim Erwärmen mit verd. Alkohol (OHLSSON, *B.* **49**, 1344). — F: 153°.

Racemischer N.N′-Di-α-phenäthyl-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = [C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH]_2CS$ *(S. 1096)*. *B.* Neben der Mesoform (s. u.) aus dl-α-Phenäthylamin und Schwefelkohlenstoff in siedendem Alkohol (LOVÉN, OHLSSON, *B.* **47**, 1535; vgl. MICHAELIS, LINOW, *B.* **26**, 2168); man trennt die beiden Formen durch Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem die Mesoform leichter löslich ist (L., O.). Aus gleichen Mengen der beiden aktiven Komponenten in Alkohol (L., O.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165,5—166° (L., O.).

meso-N.N′-Di-α-phenäthyl-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = [C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH]_2CS$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Tafeln. F: 125,5—126° (LOVÉN, OHLSSON, *B.* **47**, 1536).

dl-α-Phenäthyl-dithiocarbamidsäure-carboxymethylester $C_{11}H_{13}O_2NS_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Chloressigsäure auf das aus dl-α-Phenäthylamin, Schwefelkohlenstoff und verd. Kalilauge entstehende Kaliumsalz der dl-α-Phenäthyl-dithiocarbamidsäure (KALLENBERG, *B.* **52**, 2063). — Krystalle (aus Essigester und Tetrachlorkohlenstoff). F: 104—106°. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Essigsäure N-dl-α-Phenäthyl-rhodanin (Syst. No. 4298).

Racemischer S-Methyl-N.N'-di-α-phenäthyl-isothioharnstoff $C_{18}H_{22}N_2S = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot N{:}C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus gleichen Teilen der beiden aktiven Komponenten in Petroläther (OHLSSON, *B.* **49**, 1343). Das Hydrojodid entsteht aus racemischem N.N'-Di-α-phenäthyl-thioharnstoff und Methyljodid beim Erwärmen auf dem Wasserbad (O.). — Prismen (aus Petroläther). F: 88°. — Hydrochlorid. F: ca. 126°. — $C_{18}H_{22}N_2S + HI$. F: ca. 121°.

meso-S-Methyl-N.N'-di-α-phenäthyl-isothioharnstoff $C_{18}H_{22}N_2S = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot N{:}C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus meso-N.N'-Di-α-phenäthyl-thioharnstoff und Methyljodid beim Erwärmen auf dem Wasserbad (OHLSSON, *B.* **49**, 1343). — F: 39°. Sehr leicht löslich in Petroläther. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Alkohol meso-N.N'-Di-α-phenäthyl-harnstoff und Methylmercaptan. — $C_{18}H_{22}N_2S + HI$. F: 86°.

N-Nitroso-N-isopropyl-dl-α-phenäthyl-amin, Isopropyl-dl-α-phenäthyl-nitrosamin $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropyl-dl-α-phenäthyl-aminhydrochlorid durch Umsetzen mit 1 Mol Natriumnitrit in Wasser und nachfolgendes Erwärmen (DE LEEUW, *R.* **30**, 247). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{19}: 162°. $D_4^{15,7}$: 1,034. $n_D^{15,7}$: 1,5266.

β-Chlor-α-amino-α-phenyl-äthan, β-Chlor-α-phenyl-äthylamin $C_8H_{10}NCl = C_6H_5 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot NH_2$. *B.* Man kocht das Hydrochlorid des β-Amino-β-phenyl-äthylalkohols mit Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid und behandelt das Reaktionsprodukt mit heißem Wasser (GABRIEL, COLMAN, *B.* **47**, 1869). — Öl. Schwer löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. — Gibt beim Erwärmen mit wäßr. Natronlauge auf 60—70° α-Phenyläthylenimin (Syst. No. 3061). Liefert mit Schwefelkohlenstoff 2-Mercapto-4-phenyl-thiazolin (Syst. No. 4278). Bei mehrmaligem Abdampfen des Hydrochlorids mit Kaliumrhodanid-Lösung erhält man 5-Phenyl-thiazolidon-(2)-imid (Syst. No. 4278). — $C_8H_{10}NCl + HCl$. Blätter (aus Alkohol + Äther). F: 190° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Salzsäure. — $2C_8H_{10}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Rhomboeder. F: ca. 225°. — Pikrat. Tafeln. F: 160°.

β-Chlor-α-benzamino-α-phenyl-äthan, Benzoesäure-[β-chlor-α-phenyl-äthylamid] $C_{15}H_{14}ONCl = C_6H_5 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem β-Chlor-α-phenyläthylamin und Benzoylchlorid in Sodalösung (GABRIEL, COLMAN, *B.* **47**, 1870). — Nadeln (aus Benzol). F: 137°. — Geht beim Kochen mit Wasser in das Hydrochlorid des Benzoesäure-[β-amino-β-phenyl-äthylesters] (Syst. No. 1855) über. Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 2.4-Diphenyl-oxazolin (Syst. No. 4199).

6. ***1²-Amino-1-äthyl-benzol, β-Amino-α-phenyl-äthan, β-Phenyl-äthylamin, β-Phenäthylamin*** $C_8H_{11}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 1096)*. *B.* Zur Bildung durch Reduktion von Benzylcyanid mit Natrium und Alkohol (LADENBURG, *B.* **19**, 782; JOHNSON, GUEST, *Am.* **42**, 346) vgl. WOHL, BERTHOLD, *B.* **43**, 2184; DECKER, BECKER, *B.* **45**, 2405; BLOCH, *J. Soc. chem. Ind.* **38** T [1919], 119. Durch Leiten von Benzylcyanid mit Wasserstoff über erhitztes Nickel (MAILHE, *Bl.* [4] **23**, 237; *A. ch.* [9] **13**, 220). — D_4^{25}: 0,9640 (DUNSTAN, HILDITCH, THOLE, *Soc.* **103**, 141). Viscosität: MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1015; DU., H., TH. — β-Phenäthylaminhydrochlorid wird in wäßr. Lösung durch Wasserstoff in Gegenwart von Platin zu salzsaurem β-Cyclohexyl-äthylamin reduziert (WEINHAGEN, *Biochem. J.* **11**, 273). Gibt bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte β-[4-Nitro-phenyl]-äthylamin und geringere Mengen β-[2-Nitro-phenyl]-äthylamin (EHRLICH, PISTSCHIMUKA, *B.* **45**, 2431; vgl. GOSS, HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 251, 253). Bei der Einw. von Tetrajodäthylen auf β-Phenäthylamin entsteht eine bei 138° unter Zersetzung schmelzende Verbindung $C_{12}H_{11}NI_6$ (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 294). Das Hydrochlorid gibt beim Erhitzen mit 40%iger Formaldehyd-Lösung auf 130—140° Dimethyl-β-phenäthylamin (DECK., B., *B.* **45**, 2406). Liefert mit Methylal in konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 1.2.3.4-Tetrahydro-isochinolin (PICTET, SPENGLER, *B.* **44**, 2034; P., D. R. P. 241425; *C.* **1912** I, 177; *Frdl.* **10**, 1185). Gibt mit Vanillin Vanillal-β-phenäthylamin (DECK., B., *A.* **395**, 367; SHEPARD, TICKNOR, *Am. Soc.* **38**, 386) und eine Verbindung, die aus Alkohol in roten Tafeln vom Schmelzpunkt 220—221° krystallisiert (SH., T.). — β-Phenäthylamin liefert in der künstlich durchbluteten Leber Phenylessigsäure (GUGGENHEIM, LÖFFLER, *Bio. Z.* **72**, 333; LÖFFLER, *Bio. Z.* **85**, 292) und Harnstoff (L.). Über physiologische Wirkungen des β-Phenäthylamins vgl. P. TRENDELENBURG in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II, 2. Hälfte [Berlin 1924], S. 1277.

$C_8H_{11}N + HI$. Schuppen. F: 267° (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 294). — $C_8H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 98—100° (EMDE, *C.* **1910** II, 1478). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{11}N + HI + HgI_2$. Gelbe Nadeln. F: 131° (DEHN). — $3C_8H_{11}N + H_3PO_4 + 12WO_3$. Hellgelbe Prismen und Tafeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol und Methanol, schwer löslich in Wasser (DRUMMOND, *Biochem. J.* **12**, 16, 22). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 253—254° (DECKER, BECKER, *B.* **45**, 2405), ca. 255° (WEINHAGEN, *Biochem. J.* **11**, 275); zersetzt sich bei 246—248° (EMDE). — Salz der Methylschwefelsäure $C_8H_{11}N + CH_3 \cdot O \cdot SO_3H$. Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 75—77° (JOHNSON, GUEST, *Am. Soc.* **32**, 766). — Pikrat. F: 169° (WEINHAGEN). — Formiat. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther (DECKER, *A.* **395**, 286). Schmilzt bei 140—150°; spaltet von 100° an Wasser ab und geht in Formyl-β-phenäthylamin über.

Methyl-β-phenäthyl-amin $C_9H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 1097)*. *B.* Aus β-Phenäthylchlorid und Methylamin in Alkohol oder Benzol bei 100° (BARGER, EWINS, *Soc.* **97**, 2255; MADINAVEITIA, *Bl.* [4] **25**, 604). Durch Umsetzung von Phenylacetaldehyd mit Methylamin in alkal. Lösung und Reduktion des Kondensationsprodukts mit Natrium und Alkohol (BA., E.). Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von Benzal-β-phenäthylamin mit Methyljodid auf 100° und Kochen des Reaktionsprodukts mit Alkohol (DECKER, BECKER, *A.* **395**, 367) oder beim Behandeln von Piperonyliden-β-phenäthylamin mit Methyljodid bei Zimmertemperatur und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Wasser (HAMILTON, ROBINSON, *Soc.* **109**, 1034). Durch Erhitzen von N-Methyl-N-β-phenäthyl-harnstoff oder Methyl-β-phenäthyl-cyanamid mit Salzsäure auf 160° (v. BRAUN, *B.* **43**, 3213). Beim Erhitzen von N-β-Phenäthyl-glycin über den Schmelzpunkt (DE., BE., *B.* **45**, 2408; *A.* **395**, 369). — Kp: 205° (BA., E.). — Das Hydrochlorid gibt beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung auf 130° bis 140° Dimethyl-β-phenäthylamin (DE., BE., *B.* **45**, 2408). — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28; MADINAVEITIA, *Bl.* [4] **25**, 607. — Salze: DECKER, BECKER, *B.* **45**, 2409; *A.* **395**, 368. Hydrochlorid. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 156° bis 157° (Zers.). — $C_9H_{13}N + HI$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 113—115°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Chloroplatinat. Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 225—226° (Zers.). — Pikrat. Hellgelbe Prismen. F: 141—143°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Dimethyl-β-phenäthyl-amin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 1097)*. *B.* Aus β-Phenäthylchlorid und Dimethylamin in Benzol bei 150° im Einschlußrohr (TIFFENEAU, FUHRER, *Bl.* [4] **15**, 173). Aus β-Phenäthylbromid und Dimethylamin (v. BRAUN, *B.* **43**, 3211). Durch Erhitzen eines Gemisches äquimolekularer Mengen von Phenylacetaldehyd, Dimethylamin und Isopropylalkohol in alkoholisch-salzsaurer Lösung auf 130° (BAYER & Co., D.R.P. 291222; *C.* **1916** I, 863; *Frdl.* **12**, 802). Aus β-Phenäthylamin und Dimethylsulfat bei Gegenwart von Natriummethylat in siedendem Methanol (JOHNSON, GUEST, *Am. Soc.* **32**, 766). Beim Erhitzen von salzsaurem β-Phenäthylamin oder Methyl-β-phenäthyl-amin mit 40%iger Formaldehyd-Lösung auf 130—140° (DECKER, BECKER, *B.* **45**, 2406, 2408). Bei der Reduktion von 1-Methyl-indolin-chlormethylat mit Natriumamalgam in heißem Wasser (v. BRAUN, NEUMANN, *B.* **49**, 1286). — Kp_{760}: 205° (v. B., *B.* **43**, 3212); Kp_{758}: 204° bis 206° (korr.) (D., B., *B.* **45**, 2407); Kp_{16}: 89—91° (v. B., N.). D^0: 0,914 (T., F.). — Wird durch Acetanhydrid bei 175° nicht, bei 235° nur wenig verändert (T., F.). Gibt mit Bromcyan in Äther Methyl-β-phenäthyl-cyanamid, Trimethyl-β-phenäthyl-ammoniumbromid und geringe Mengen β-Phenäthylbromid (v. B.). — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Tafeln. F: 205° (J., G.), 171° (T., F., *Bl.* [4] **15**, 173). — Hydrojodid. F: 108° (T., F.). — Chloroplatinat. Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 206—208° (korr.) (D., B.); zersetzt sich bei 221° (J., G.). — Pikrat $C_{10}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 133—134° (D., B.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Trimethyl-β-phenäthyl-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ *(S. 1097)*. *B.* Trimethyl-β-phenäthyl-ammoniumsalze entstehen: aus β-Phenäthylbromid und Trimethylamin (v. BRAUN, *A.* **382**, 45; vgl. *B.* **43**, 3214), aus β-Phenäthylamin und Dimethylsulfat (DECKER, BECKER, *B.* **45**, 2406; EMDE, *C.* **1912** I, 486), aus Dimethyl-β-phenäthylamin und Methyljodid in Äther (v. B., NEUMANN, *B.* **49**, 1286) und bei der Einw. von Bromcyan auf Dimethyl-β-phenäthyl-amin (v. B., *B.* **43**, 3212). — Bei der Destillation einer wäßr. Lösung von Trimethyl-β-phenäthyl-ammoniumhydroxyd erhält man Styrol und Trimethylamin (v. B., *A.* **382**, 46; v. B., N.). Styrol und Trimethylamin entstehen auch bei der Einw. von Natriumamalgam auf Trimethyl-β-phenäthyl-ammoniumchlorid in wäßr. Lösung (E., *C.* **1912** I, 486). — Bromid $C_{11}H_{18}N \cdot Br$. F: 220° (v. B., *B.* **43**, 3212). Sehr leicht löslich in Alkohol. — Jodid $C_{11}H_{18}N \cdot I$ *(S. 1097)*. Tafeln und Nadeln (aus Wasser), Krystalle (aus Essigester). F: 232° (TIFFENEAU, FUHRER, *Bl.* [4] **15**, 173), 230,5° (E., *C.* **1910** II, 1478), 230—231° (v. B., N.), 227—230° (D., B.); zersetzt sich gegen 240° (D., B.). Löst sich in der Kälte in ca. 30 Tln. Wasser (E.). Färbt sich beim

Aufbewahren auch im Dunkeln braun (E.). — $C_{11}H_{18}N\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen und Nadeln (aus Wasser). F: 156° (E.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $2C_{11}H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln (aus Wasser) (E.), gelbliche Nadeln (aus 90%igem Alkohol) (D., B.). Zersetzt sich bei 248° (E.); F: 250° bei raschem Erhitzen (D., B.). Sehr wenig löslich in absol. Alkohol (D., B.).

Äthyl-β-phenäthyl-amin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_2H_5$ *(S. 1097)*. *B.* Durch Umsetzen von Benzal-β-phenäthylamin mit Äthyljodid und Kochen des Reaktionsprodukts mit Alkohol (DECKER, BECKER, *A.* **395**, 369). Beim Kochen von Äthyl-β-phenäthyl-cyanamid mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (v. BRAUN, *B.* **43**, 3215). — Öl[1]). Kp_{13}: 99° bis 100° (v. B.). Bildet an der Luft ein krystallines, in Benzol lösliches Carbonat (D., B., *B.* **45**, 2408 Anm. 2; *A.* **395**, 369). — $C_{10}H_{15}N + HI$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 166—168° (D., B.). — Pikrat $C_{10}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Rötlichgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 130° (v. B.). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Diäthyl-β-phenäthylamin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus β-Phenäthylbromid und Diäthylamin im Einschlußrohr auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* **43**, 3214). — Kp_{10}: 103°. — Gibt bei der Einw. von Bromcyan Äthylbromid, β-Phenäthylbromid und Äthyl-β-phenäthyl-cyanamid. — Chloroplatinat. F: 140°. — Pikrat $C_{12}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 95°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Methyl-phenyl-β-phenäthylamin $C_{15}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Phenäthylbromid und Methylanilin auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* **43**, 3213). — F: 44°. Kp_{18}: 198—199°. — Gibt bei der Einw. von Bromcyan Methylbromid, geringe Mengen β-Phenäthylbromid und eine ölige, bei 220—225° (11 mm) siedende Verbindung (vielleicht Phenyl-β-phenäthyl-cyanamid). — $2C_{15}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 162—163° (Zers.). Wird durch heißes Wasser zersetzt. — Pikrat $C_{15}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 101°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Benzyl-β-phenäthylamin $C_{15}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ *(S. 1098)*. *B.* Durch Reduktion von Benzal-β-phenäthylamin mit Natrium und absol. Alkohol (SHEPARD, TICKNOR, *Am. Soc.* **38**, 383). — $C_{15}H_{17}N + HCl$. F: 265—266°.

Dimethyl-di-β-phenäthyl-ammoniumhydroxyd $C_{18}H_{25}ON = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N(CH_3)_2\cdot OH$. — Bromid $C_{18}H_{24}N\cdot Br$. *B.* Neben Dimethyl-β-phenäthyl-amin aus β-Phenäthylbromid und Dimethylamin (v. BRAUN, *B.* **43**, 3211). Blättchen (aus Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in Alkohol.

Benzal-β-phenäthylamin, Benzaldehyd-β-phenäthylimid $C_{15}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ *(vgl. S. 1098)*. *B.* Aus Benzaldehyd und β-Phenäthylamin bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad (DECKER, BECKER, *A.* **395**, 366; SHEPARD, TICKNOR, *Am. Soc.* **38**, 383). — Prismen. F: 41—42° (SH., T.), 33—34° (D., B.). Kp_{17-19}: 188—189° (SH., T.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Benzyl-β-phenäthyl-amin (SH., T.). Liefert mit Methyljodid bei 100° ein rotes Additionsprodukt, das beim Kochen mit Alkohol in Benzaldehyd und jodwasserstoffsaures Methyl-β-phenäthyl-amin zerfällt (D., B.).

Salicylal-β-phenäthylamin, Salicylaldehyd-β-phenäthylimid $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und β-Phenäthylamin, erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 100° (SHEPARD, TICKNOR, *Am. Soc.* **38**, 385). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 45,5°. Sehr leicht löslich in Äther.

[4-Oxy-benzal]-β-phenäthylamin, 4-Oxy-benzaldehyd-β-phenäthylimid $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-benzaldehyd und β-Phenäthylamin bei 100° (SHEPARD, TICKNOR, *Am. Soc.* **38**, 384). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 188—190°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol.

Anisal-β-phenäthylamin, Anisaldehyd-β-phenäthylimid $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd und β-Phenäthylamin (SHEPARD, TICKNOR, *Am. Soc.* **38**, 384). — Krystalle. F: 34—35°. Kp_{17}: 224—225°.

[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-β-phenäthylamin, Vanillin-β-phenäthylimid $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Vanillin und β-Phenäthylamin, zuletzt auf dem Wasserbade (DECKER, BECKER, *A.* **395**, 367; SHEPARD, TICKNOR, *Am. Soc.* **38**, 386). — Farblose Blättchen (aus Alkohol); F: 108—109°; sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Ligroin und heißem Alkohol (D., B.). Gelbe Prismen (aus Alkohol); F: 112° bis 113° (SH., T.).

Ameisensäure-β-phenäthylamid, Formyl-β-phenäthylamin $C_9H_{11}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CHO$ *(S. 1098)*. *B.* Durch Erhitzen von ameisensaurem β-Phenäthylamin auf

[1]) Die von BERNTHSEN (vgl. *Hptw.*, *S. 1097*) beschriebenen Blättchen bestanden vermutlich aus dem Carbonat des Äthyl-β-phenäthylamins (D., B., *B.* **45**, 2408 Anm. 2; *A.* **395**, 369).

170—180° (DECKER, *A.* **395**, 286). — Kp_{35}: 210—214°; K_{21}: 193—196°; Kp_{14}: 183—185°. — Liefert bei der Einw. von Phosphorpentoxyd, Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid in siedendem Benzol, Toluol oder Xylol β-Phenäthylamino-malonsäure-bis-β-phenäthylamid (S. 476) (D., BECKER, *A.* **382**, 372; D., KROPP, HOYER, B., *A.* **395**, 302) und geringe Mengen 3.4-Dihydro-isochinolin (D., K., H., B.).

Essigsäure-β-phenäthylamid, Acetyl-β-phenäthylamin $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 1098)*. *B.* Durch Erhitzen von β-Phenäthylamin mit Eisessig auf 180° (DECKER, *A.* **395**, 287) [1]) oder mit Thioessigsäure auf 210—220°, zuletzt auf 290° (JOHNSON, GUEST, *Am.* **43**, 314). — Gibt bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,51) in der Kälte Acetyl-[4-nitro-β-phenäthylamin] und geringere Mengen Acetyl-[2-nitro-β-phenäthylamin] (J., G.; vgl. BARGER, WALPOLE, *Soc.* **95**, 1722); bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure erhält man Acetyl-[2.4-dinitro-β-phenäthylamin] (J., G., *Am.* **43**, 318).

Benzoesäure-β-phenäthylamid, Benzoyl-β-phenäthylamin $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 1098)*. *B.* {Aus β-Phenäthylamin ... (BISCHLER, NAPIERALSKI, *B.* **26**, 1907}; v. BRAUN, *B.* **44**, 2870). — Zur Überführung in 1-Phenyl-3.4-dihydro-isochinolin vgl. DECKER, KROPP, HOYER, BECKER, *A.* **395**, 308.

Phenylessigsäure-β-phenäthylamid, Phenacetyl-β-phenäthylamin $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ *(S. 1098)*. *B.* Aus β-Phenäthylamin und Phenylessigsäure bei 180° (DECKER, *A.* **395**, 287).

2-Nitro-phenylessigsäure-β-phenäthylamid $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) 2-Nitro-phenylessigsäurechlorid und β-Phenäthylamin (KAY, PICTET, *Soc.* **103**, 958). — Krystalle. F: 97—99°. — Bleibt beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd in Xylol unverändert.

Phenylessigsäure-[methyl-β-phenäthyl-amid] $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methyl-β-phenäthyl-amin und Phenylessigsäurechlorid in verd. Kalilauge (HAMILTON, ROBINSON, *Soc.* **109**, 1034). — Kp_{30}: 235°. — Liefert bei Einw. von Phosphorpentoxyd in siedendem Xylol 2-Methyl-1-benzal-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin.

Oxalsäure-bis-[β-phenäthylamid], N.N'-Di-β-phenäthyl-oxamid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ *(S. 1099)*. *B.* Aus 2 Mol β-Phenäthylamin und 1 Mol wasserfreier Oxalsäure bei 180—200° (DECKER, *A.* **395**, 296). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 186°. Unzersetzt destillierbar. — Liefert bei der Einw. von Phosphorpentoxyd, Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid in siedendem Benzol, Toluol oder Xylol 3.4-Dihydro-isochinolin-carbonsäure-(1)-β-phenäthylamid (Syst. No. 3254) (D., KROPP, HOYER, BECKER, *A.* **395**, 308; D., D.R.P. 245095; *C.* **1912** I, 1267; *Frdl.* **10**, 1187).

β-Phenäthyl-carbamidsäure-l-menthylester $C_{19}H_{29}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus β-Phenäthylisocyanat und l-Menthol bei 20-stdg. Erhitzen auf 130° (FORSTER, STÖTTER, *Soc.* **99**, 1339). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 86°. $[\alpha]_D$: —65,0° (in absol. Alkohol; c = 1).

β-Phenäthyl-carbamidsäure-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{15}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. Physiologische Wirkung des Hydrochlorids: FROMHERZ, *Ar. Pth.* **76**, 294.

N-Phenyl-N'-β-phenäthyl-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Phenäthylisocyanat und Anilin in Äther (FORSTER, STÖTTER, *Soc.* **99**, 1338). — Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Benzol). Schmilzt etwas unscharf bei 148°. Schwer löslich in heißem Benzol, Petroläther und Chloroform.

β-Phenäthyl-thioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ *(S. 1099)*. *B.* Aus β-Phenäthylsenföl und Ammoniak (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2191). — F: 137°.

N.N-Dimethyl-N'-β-phenäthyl-thioharnstoff $C_{11}H_{16}N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Phenäthylsenföl und Dimethylamin (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2192). — Blättchen. F: 112°.

N-Phenyl-N'-β-phenäthyl-thioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 1099)*. *B.* Aus β-Phenäthylsenföl und Anilin (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2192). — F: 111°.

N.N'-Di-β-phenäthyl-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH)_2CS$ *(S. 1099)*. *B.* Aus β-Phenäthylsenföl und β-Phenäthylamin (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2192). Beim Schmelzen von N.N'-Di-β-phenäthyl-thiuramdisulfid (v. B., D., *B.* **45**, 2190). — F: 95°.

---

[1]) Die Schmelzpunktsangabe von DECKER (F: 101°) dürfte auf einem Irrtum beruhen; nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] geben NICHOLAS, ERICKSON (*Am. Soc.* **48**, 2175; E., *B.* **59**, 2667) übereinstimmend mit BISCHLER, NAPIERALSKI (*B.* **26**, 1905) den Schmelzpunkt 45° an.

Bis-β-phenäthylaminothioformyl-disulfid, N.N'-Di-β-phenäthyl-thiuramdisulfid $C_{18}H_{20}N_2S_4$ = $[C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot S-]_2$. *B.* Durch Umsetzung von β-Phenäthylamin mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol und Oxydation des entstandenen β-phenäthyldithiocarbamidsauren β-Phenäthylamins mit Jod in Alkohol (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2190). — Krystalle. F: 83—84° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt β-Phenäthylsenföl und N.N'-Di-β-phenäthyl-thioharnstoff. Liefert bei Einw. von Natriumäthylat-Lösung und nachfolgender Oxydation mit Jod in Alkohol β-Phenäthylsenföl.

N-Methyl-N-β-phenäthyl-harnstoff $C_{10}H_{14}ON_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 1099)*. *B.* Aus Methyl-β-phenäthyl-cyanamid beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (v. BRAUN, *B.* **43**, 3212). — F: 142°. — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° im Einschlußrohr Methyl-β-phenäthyl-amin.

Methyl-β-phenäthyl-cyanamid $C_{10}H_{12}N_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus Dimethyl-β-phenäthyl-amin bei der Einw. von Bromcyan in Äther (v. BRAUN, *B.* **43**, 3212). — Kp_{10}: 164—165°. — Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure N-Methyl-N-β-phenäthyl-harnstoff, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° im Einschlußrohr Methyl-β-phenäthyl-amin.

N-Äthyl-N-β-phenäthyl-harnstoff $C_{11}H_{16}ON_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Äthyl-β-phenäthyl-amin und Kaliumcyanat (v. BRAUN, *B.* **43**, 3215). — F: ca. 58°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Äthyl-β-phenäthyl-cyanamid $C_{11}H_{14}N_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Diäthyl-β-phenäthyl-amin bei der Einw. von Bromcyan (v. BRAUN, *B.* **43**, 3214). — Kp_{15}: 174°. — Gibt bei längerem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure Äthyl-β-phenäthyl-amin.

N-Äthyl-N'-phenyl-N-β-phenäthyl-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthyl-β-phenäthyl-amin und Phenylsenföl in wenig Alkohol (v. BRAUN, *B.* **43**, 3215). — Nadeln. F: 88°.

β-Phenäthylisocyanat C_9H_9ON = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CO$. *B.* Aus Hydrozimtsäurechlorid und Natriumazid in siedendem Toluol (FORSTER, STÖTTER, *Soc.* **99**, 1338). — Flüssigkeit von schwachem zimtartigem Geruch. Kp_{13}: 109—111°.

β-Phenäthylisothiocyanat, β-Phenäthylsenföl C_9H_9NS = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CS$ *(S. 1100)*. *B.* Aus β-Phenäthylamin durch Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol, nachfolgende Oxydation mit Jod, Behandlung des entstandenen Bis-β-phenäthyl-aminothioformyl-disulfids (s. o.) mit Natriumäthylat-Lösung und nochmalige Oxydation mit Jod (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2190). — Flüssigkeit von rettichartigem Geruch. Kp_{11}: 141—144°. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

β-Phenäthylamino-essigsäure, N-β-Phenäthyl-glycin $C_{10}H_{13}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Mol β-Phenäthylamin mit 1 Mol Chloressigsäure und 1 Mol Natriumacetat auf dem Wasserbad (DECKER, BECKER, *A.* **382**, 377). Das Hydrochlorid entsteht aus β-Phenäthylamino-malonsäure-bis-β-phenäthylamid (s. u.) beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure auf 165° im Einschlußrohr oder bei tagelangem Kochen mit alkoh. Kalilauge und Auflösen des Reaktionsproduktes in Salzsäure (D., B., *A.* **382**, 375, 376). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 274—276°. Sehr leicht löslich in Säuren und in Alkalien. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Methyl-β-phenäthyl-amin (D., B., *B.* **45**, 2408; *A.* **395**, 369). — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. Blättchen. F: 243—244° (Zers.) (bei raschem Erhitzen) (D., B., *A.* **382**, 375).

2-Nitro-3.4-dimethoxy-phenylessigsäure-β-phenäthylamid, 2-Nitro-homoveratrumsäure-β-phenäthylamid $C_{18}H_{20}O_5N_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Nitro-3.4-dimethoxy-phenylessigsäure durch Umsetzung mit Phosphorpentachlorid und Schütteln des entstandenen Chlorids mit β-Phenäthylamin und verd. Natronlauge (KAY, PICTET, *Soc.* **103**, 956). — Fast farblose Prismen (aus Benzol + Petroläther); F: ca. 86°. Krystalle (aus Toluol); F: 98°. — Liefert bei der Einw. von Phosphorpentoxyd in siedendem Toluol die Verbindung $C_{18}H_{18}O_4N_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{18}H_{18}O_4N_2$ [vielleicht $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:C:CH\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$]. *B.* s. o. — Gelbe Krystalle (aus Toluol). F: 129° (KAY, PICTET, *Soc.* **103**, 957). Unlöslich in konz. Salzsäure. — Reagiert nicht mit Methyljodid und Dimethylsulfat. Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure β-Phenäthylamin.

β-Phenäthylamino-malonsäure-bis-β-phenäthylamid $C_{27}H_{31}O_2N_3$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Das Phosphat entsteht aus Formyl-β-phenäthylamin bei der Einw. von Phosphorpentoxyd, Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid in siedendem Benzol, Toluol oder Xylol (DECKER, BECKER, *A.* **382**, 372; D., KROPP, HOYER, B., *A.* **395**, 300). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 85° (D., B.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Petroläther, schwer löslich in Wasser und Äther. Leicht

löslich in verd. Säuren. Schmeckt sehr bitter. — Gibt beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure auf 165° oder beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und nachfolgenden Auflösen in Salzsäure die salzsauren Salze des N-β-Phenäthyl-glycins und β-Phenäthylamins (D., B.). — Salze: D., B. $C_{27}H_{31}O_2N_3 + HCl$. Blättchen (aus 80%igem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure). F: 184—186°. Leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Wasser und Benzol, unlöslich in Äther. Schwer löslich in konz. Salzsäure. — Phosphat. Nadeln (aus Alkohol). F: 176—178°. — $2C_{27}H_{31}O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Blättchen (aus Alkohol). F: 254° bis 255°. — Pikrat $C_{27}H_{31}O_2N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 192°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther.

α-Chlor-β-amino-α-phenyl-äthan, β-Chlor-β-phenyl-äthylamin $C_8H_{10}NCl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus β-Amino-α-phenyl-äthylalkohol-hydrochlorid oder -carbonat beim Erwärmen mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 80° im Einschlußrohr (WOLFHEIM, *B.* **47**, 1446). Aus α-Phenyl-äthylenimin (Syst. No. 3061) beim Eindampfen mit Salzsäure (W., *B.* **47**, 1451). — Öl. — Gibt beim Erwärmen mit Wasser α-Phenyl-äthylenimin (W., *B.* **47**, 1450). Das Hydrochlorid gibt beim Eindampfen mit Kaliumrhodanid-Lösung 5-Phenyl-thiazolidon-(2)-imid (Syst. No. 4278) (W., *B.* **47**, 1448), beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und verd. Kalilauge 2-Mercapto-5-phenyl-thiazolin (Syst. No. 4278) (W., *B.* **47**, 1449). — $C_8H_{10}NCl + HCl$. Prismen (aus mit Wasser gesättigtem Essigester). F: 162—164° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Eisessig, unlöslich in Aceton. — Chloraurat. Blättchen. — $2C_8H_{10}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. — Pikrat $C_8H_{10}NCl + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 147,5—148,5°. Schwer löslich in Wasser.

α-Chlor-β-benzamino-α-phenyl-äthan, Benzoesäure-[β-chlor-β-phenyl-äthylamid] $C_{15}H_{14}ONCl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Chlor-β-phenyl-äthylamin beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (WOLFHEIM, *B.* **47**, 1446). Aus β-Benzamino-α-phenyl-äthylalkohol und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (W., *B.* **47**, 1441). — Nadeln (aus Benzol). F: 123—124° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Aceton, Essigester und Chloroform, leicht in warmem Äther, sehr wenig in Ligroin. — Gibt beim Kochen mit 90%igem Alkohol das Hydrochlorid des Benzoesäure-[β-amino-α-phenyl-äthylesters] (Syst. No. 1855) (W., *B.* **47**, 1447). Liefert beim Erwärmen mit Natriummethylat-Lösung 2.5-Diphenyl-oxazolin (W., *B.* **47**, 1448).

α-Brom-β-amino-α-phenyl-äthan, β-Brom-β-phenyl-äthylamin $C_8H_{10}NBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Eindampfen von α-Phenyl-äthylenimin (Syst. No. 3061) mit Bromwasserstoffsäure (WOLFHEIM, *B.* **47**, 1451). — $C_8H_{10}NBr + HBr$. Tafeln (aus Essigester + Alkohol). F: 163—164°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform und Aceton, sehr wenig in Essigester. — Pikrat. Nadeln. F: 150—151°.

β-[2-Nitro-phenyl]-äthylamin, 2-Nitro-β-phenäthylamin $C_8H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Neben überwiegenden Mengen 4-Nitro-β-phenäthylamin beim Nitrieren von β-Phenäthylamin mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte (EHRLICH, PISTSCHIMUKA, *B.* **45**, 2432; vgl. dazu GOSS, HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 251, 253). Durch Einw. von Bromwasserstoffsäure auf Acetyl-[2-nitro-β-phenäthylamin] (JOHNSON, GUEST, *Am.* **43**, 315). — Gibt bei der Oxydation 2-Nitro-benzoesäure (Go., H., I.). — $C_8H_{10}O_2N_2 + HCl$. Gelbliche Nadeln. Schmilzt gegen 160° (E., P.). Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol. — Pikrat. F: 147° (J., GU.). Löslich in Alkohol.

Essigsäure-[2-nitro-β-phenäthylamid], Acetyl-[2-nitro-β-phenäthylamin] $C_{10}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben überwiegenden Mengen Acetyl-[4-nitro-β-phenäthylamin] beim Nitrieren von Acetyl-β-phenäthylamin mit Salpetersäure (D: 1,51) bei 0° (JOHNSON, GUEST, *Am.* **43**, 315). — Prismen (aus Benzol). F: 86—88°[1]. Leicht löslich in verd. Salzsäure.

β-[4-Nitro-phenyl]-äthylamin, 4-Nitro-β-phenäthylamin $C_8H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (*S. 1100*). *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Nitrierung von β-Phenäthylamin mit Salpeterschwefelsäure (EHRLICH, PISTSCHIMUKA, *B.* **45**, 2431). Aus Acetyl-[4-nitro-β-phenäthylamin] beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140—150° (JOHNSON, GUEST, *Am.* **43**, 320). — Gelbes Öl. Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an und bildet ein krystallinisches Carbonat (J., G.). — Liefert mit salpetriger Säure β-[4-Nitro-phenyl]-äthylalkohol und beträchtliche Mengen eines gelben Öls (E., P.). — $C_8H_{10}O_2N_2 + HCl$. Tafeln oder Prismen (aus absol. Alkohol), gelbe Tafeln und Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 212—214° (J., G.), 211° (E., P.). Sehr

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] gibt JAENISCH (*B.* **56**, 2449) den Schmelzpunkt 102—103° an.

leicht löslich in Wasser (J., G.; E., P.), sehr wenig löslich in kaltem Alkohol (E., P.). — $C_8H_{10}O_2N_2$ + HBr. Platten (aus Alkohol). F: 218—219° (J., G.). — Chloroplatinat. Prismen (aus Wasser). F: 223° (J., G.).

Trimethyl-[4-nitro-β-phenäthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{18}O_3N_2$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{17}O_2N_2\cdot I$. *B.* Aus 4-Nitro-β-phenäthylamin und Methyljodid in Methanol bei 100° (JOHNSON, GUEST, *Am. Soc.* **32**, 769). Prismen (aus Alkohol). F: 200—201°. Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol.

Essigsäure-[4-nitro-β-phenäthylamid], Acetyl-[4-nitro-β-phenäthylamin] $C_{10}H_{12}O_3N_2$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 1101)*. *B.* {Beim Nitrieren .... (BARGER, WALPOLE, *Soc.* **95**, 1722}; JOHNSON, GUEST, *Am.* **43**, 314). — Prismen (aus Wasser). F: 141—142° (bei schnellem Erhitzen). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol. — $C_{10}H_{12}O_3N_2$ + HCl. Prismen (aus konz. Salzsäure). F: 179—180° (Zers.) (J., G., *Am.* **43**, 316). Sehr leicht löslich in kaltem absolutem Alkohol. Wird durch Wasser hydrolysiert.

Essigsäure-[methyl-(4-nitro-β-phenäthyl)-amid] $C_{11}H_{14}O_3N_2$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt Methyl-β-phenäthyl-amin mit Thioessigsäure auf 210° und nitriert das entstandene Essigsäure-[methyl-β-phenäthyl-amid] mit Salpetersäure (D: 1,51) in der Kälte (JOHNSON, GUEST, *Am. Soc.* **32**, 767). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 100—101°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigester.

N-Phenyl-N'-[4-nitro-β-phenäthyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{15}O_2N_3S$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-β-phenäthylamin und Phenylsenföl (JOHNSON, GUEST, *Am.* **43**, 321). — Prismen (aus Alkohol). F: 136°.

N-Methyl-N'-phenyl-N-[4-nitro-β-phenäthyl]-thioharnstoff $C_{16}H_{17}O_2N_3S$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von Essigsäure-[methyl-(4-nitro-β-phenäthyl)-amid] mit Bromwasserstoffsäure und Umsetzen des entstandenen Methyl-[4-nitro-β-phenäthyl]-amins mit Phenylsenföl (JOHNSON, GUEST, *Am. Soc.* **32**, 768). — Tafeln (aus Alkohol). F: 137—138°.

Benzolsulfonsäure-[4-nitro-β-phenäthylamid] $C_{14}H_{14}O_4N_2S$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-β-phenäthylamin und Benzolsulfochlorid in Gegenwart von Natronlauge (JOHNSON, GUEST, *Am.* **43**, 321). — Prismen mit $1C_2H_5\cdot OH$ (aus Alkohol). F: 107—108°. — Natriumsalz. Tafeln.

Benzolsulfonsäure-[methyl-(4-nitro-β-phenäthyl)-amid] $C_{15}H_{16}O_4N_2S$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Methylierung von Benzolsulfonsäure-[4-nitro-β-phenäthylamid] mit Methyljodid und alkoh. Natronlauge (JOHNSON, GUEST, *Am.* **43**, 321). — Krystalle (aus Alkohol). F: 98°. Löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser.

β-[2.4-Dinitro-phenyl]-äthylamin, 2.4-Dinitro-β-phenäthylamin $C_8H_9O_4N_3$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Acetyl-[2.4-dinitro-β-phenäthylamin] (s. u.) mit konz. Salzsäure auf 140—150° (JOHNSON, GUEST, *Am.* **43**, 322). Durch Erhitzen von N-[2.4-Dinitro-β-phenäthyl]-phthalimid mit konz. Salzsäure auf 140—150° (J., G.). — Öl. — $C_8H_9O_4N_3$ + HCl. Prismen (aus absol. Alkohol). F: 197—198°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_8H_9O_4N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 159°.

Essigsäure-[2.4-dinitro-β-phenäthylamid], Acetyl-[2.4-dinitro-β-phenäthylamin] $C_{10}H_{11}O_5N_3$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrierung von Acetyl-β-phenäthylamin mit Salpeterschwefelsäure (JOHNSON, GUEST, *Am.* **43**, 318). — Prismen (aus Wasser). F: 97—98°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser. Löslich in verd. Salzsäure. — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 2.4-Dinitro-benzoesäure.

N-Phenyl-N'-[2.4-dinitro-β-phenäthyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{14}O_4N_4S$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. Tafeln (aus Alkohol). F: 128° (JOHNSON, GUEST, *Am.* **43**, 322). Schwer löslich in Benzol.

7. ***3-Amino-1.2-dimethyl-benzol, 3-Amino-o-xylol, 2.3-Dimethyl-anilin, vic. o-Xylidin*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 1101)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum der Flüssigkeit, des Dampfes und der alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* **97**, 1552, 1555, 1556. — Liefert bei der Sulfurierung mit konz. Schwefelsäure bei 160—180° 6-Amino-o-xylol-sulfonsäure-(3) und 6-Amino-o-xylol-sulfonsäure-(4) (SIMONSEN, *Soc.* **103**, 1147, 1152).

[Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3, NH_2]

3-Dimethylamino-o-xylol, Dimethyl-vic.-o-xylidin $C_{10}H_{15}N$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 1101)*. *B.* Man nitriert o-Xylol, reduziert das aus 3-Nitro-o-xylol und 4-Nitro-o-xylol bestehende Reaktionsprodukt und kocht das erhaltene, bei 219—220° siedende Gemisch von vic. o-Xylidin und asymm. o-Xylidin mit 3 Mol Methyljodid und Sodalösung; hierbei setzt

sich asymm. o-Xylidin vollständig zum quaternären Ammoniumjodid um, während vic. o-Xylidin größtenteils in Dimethyl-vic.-o-xylidin übergeht (v. BRAUN, ARKUSZEWSKI, KÖHLER, *B.* **51**, 288). — Kp: 200°. — Reagiert mit Methyljodid sehr langsam. Liefert beim Erwärmen mit Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 4-Dimethylamino-2.3-dimethyl-benzylalkohol. Gibt beim Erwärmen mit Benzaldehyd und Zinkchlorid und nachfolgenden Behandeln mit Chloranil eine grüne Färbung. — Pikrat. F: 127—128°.

Phthalsäure-di-vic.-o-xylidid $C_{24}H_{24}O_2N_2 = C_6H_4[CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus vic. o-Xylidin und Phthalylchlorid (KUHARA, KOMATSU, *C.* **1911** I, 1510). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192—193°. Löslich in heißem Eisessig und Alkohol, unlöslich in Äther. — Gibt bei Einw. von Phosphorpentachlorid 3-[2.3-Dimethyl-phenylimino]-2-[2.3-dimethyl-phenyl]-phthalimidin (Syst. No. 3210).

4.5-Dibrom-3-amino-o-xylol, 5.6-Dibrom-2.3-dimethyl-anilin $C_8H_9NBr_2 = (CH_3)_2C_6HBr_2\cdot NH_2$ *(S. 1102)*. *B.* {Aus 4.5-Dibrom-3-nitro-o-xylol ... (TÖHL, *B.* **18**, 2562}; CROSSLEY, SMITH, *Soc.* **103**, 991).

5-Nitro-3-amino-o-xylol, 5-Nitro-2.3-dimethyl-anilin $C_8H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH_2$ *(S. 1103)*. *B.* Durch Reduktion von 3.5-Dinitro-o-xylol mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (CROSSLEY, MORRELL, *Soc.* **99**, 2351).

5-Nitro-3-acetamino-o-xylol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 1103)*. *B.* Aus 5-Nitro-3-amino-o-xylol und Essigsäureanhydrid in Benzol (CROSSLEY, MORRELL, *Soc.* **99**, 2351). — Gibt bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure 4.5-Dinitro-3-acetamino-o-xylol, mit Salpeterschwefelsäure 5.6-Dinitro-3-acetamino-o-xylol.

4.5-Dinitro-3-amino-o-xylol, 5.6-Dinitro-2.3-dimethyl-anilin $C_8H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.5-Dinitro-3-acetamino-o-xylol durch kurzes Erwärmen mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure auf 90° (CROSSLEY, MORRELL, *Soc.* **99**, 2352). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 143°; leicht löslich in Aceton, Essigester und in warmem Benzol und Chloroform (C., MORR.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, JOBLING, BARNETT, *Soc.* **101**, 1215. — Liefert beim Diazotieren und nachfolgenden Kochen mit Alkohol 4.5-Dinitro-o-xylol (C., MORR.).

CH_3; CH_3; NH_2; O_2N; NO_2

4.5-Dinitro-3-acetamino-o-xylol $C_{10}H_{11}O_5N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von 5-Nitro-3-acetamino-o-xylol mit rauchender Salpetersäure bei 8—10° (CROSSLEY, MORRELL, *Soc.* **99**, 2351). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225°. Sehr leicht löslich in Aceton und Essigester, schwerer in heißem Alkohol und Benzol.

4.6-Dinitro-3-amino-o-xylol, 4.6-Dinitro-2.3-dimethyl-anilin $C_8H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.4.6-Trinitro-o-xylol durch Einw. von alkoh. Ammoniak (CROSSLEY, MORRELL, *Soc.* **99**, 2348). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 161°; leicht löslich in kaltem Aceton und in warmem Essigester, Chloroform und Benzol (C., MORR.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, JOBLING, BARNETT, *Soc.* **101**, 1215; MORG., MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1305. — Liefert beim Diazotieren und nachfolgenden Kochen mit Alkohol 3.5-Dinitro-o-xylol (C., MORR.).

CH_3; O_2N; CH_3; NH_2; NO_2

4.6-Dinitro-3-methylamino-o-xylol $C_9H_{11}O_4N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4.6-Trinitro-o-xylol und Methylamin in Alkohol (CROSSLEY, PRATT, *Soc.* **103**, 987). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 90—91° (C., PR.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1305.

4.6-Dinitro-3-dimethylamino-o-xylol $C_{10}H_{13}O_4N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4.6-Trinitro-o-xylol und Dimethylamin in Alkohol auf dem Wasserbad (CROSSLEY, PRATT, *Soc.* **103**, 987). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 91—92° (C., PR.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1305.

4.6-Dinitro-3-äthylamino-o-xylol $C_{10}H_{13}O_4N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.4.6-Trinitro-o-xylol und Äthylamin in Alkohol (CROSSLEY, PRATT, *Soc.* **103**, 987). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 75—76° (C., PR.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1305.

4.6-Dinitro-3-anilino-o-xylol, 4.6-Dinitro-2.3-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3.4.6-Trinitro-o-xylol und Anilin in Alkohol oder Äther (CROSSLEY, PRATT, *Soc.* **103**, 987). — Hellrote Tafeln (aus Alkohol). F: 137°; sehr leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol und Aceton, schwer in Petroläther (C., PR.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1306.

4.6-Dinitro-3-p-toluidino-o-xylol, 4.6-Dinitro-2.3.4'-trimethyl-diphenylamin $C_{15}H_{15}O_4N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4.6-Trinitro-o-xylol und p-Toluidin

in Alkohol (CROSSLEY, PRATT, *Soc.* **103**, 988). — Orangerote Tafeln (aus Alkohol). F: 111° (C., PR.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1302.

4.6-Dinitro-3-benzylamino-o-xylol $C_{15}H_{15}O_4N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3.4.6-Trinitro-o-xylol und Benzylamin in siedendem Benzol (CROSSLEY, PRATT, *Soc.* **103**, 988). — Orangefarbene Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 59°; leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton (C., PR.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1306.

4.6-Dinitro-3-diacetylamino-o-xylol $C_{12}H_{13}O_6N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4.6-Dinitro-3-amino-o-xylol mit Acetylchlorid und Acetanhydrid auf dem Wasserbad (CROSSLEY, MORRELL, *Soc.* **99**, 2349). — Krystalle (aus Alkohol). F: 139°. Leicht löslich in kaltem Chloroform und in warmem Benzol, Essigester und Aceton.

5.6-Dinitro-3-amino-o-xylol, 4.5-Dinitro-2.3-dimethyl-anilin $C_8H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 5.6-Dinitro-3-acetamino-o-xylol mit konz. Schwefelsäure auf 110—115° (CROSSLEY, MORRELL, *Soc.* **99**, 2352). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 172°; leicht löslich in Aceton und Essigester (C., MORR.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, JOBLING, BARNETT, *Soc.* **101**, 1215.

CH_3; $O_2N\cdot$, $\cdot CH_3$; $O_2N\cdot$, $\cdot NH_2$

5.6-Dinitro-3-acetamino-o-xylol $C_{10}H_{11}O_5N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrierung von 5-Nitro-3-acetamino-o-xylol mit Salpeterschwefelsäure bei 8—10° (CROSSLEY, MORRELL, *Soc.* **99**, 2352). — Tafeln (aus Benzol + Aceton). F: 180°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester.

8. ***4-Amino-1.2-dimethyl-benzol, 4-Amino-o-xylol, 3.4-Dimethyl-anilin, asymm. o-Xylidin*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (*S. 1103*). *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-o-xylol mit Eisenpulver und verd. Essigsäure (BAMBERGER, BLANGEY, *A.* **384**, 318 Anm. 2). — F: 48,5—49° (BA., BL.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160—180° 5-Amino-o-xylol-sulfonsäure-(4) und 5-Amino-o-xylol-sulfonsäure-(3?) (SIMONSEN, *Soc.* **103**, 1150, 1153). — $C_8H_{11}N + HBr + AuBr_3$. Dunkelrotbraune Krystalle (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 386). — $2C_8H_{11}N + ZnCl_2$. F: 250—251° (MOTYLEWSKI, *Anz. Krakau. Akad.* **1916** [2 A], 169). Wird durch Wasser leicht zersetzt. — $2C_8H_{11}N + ZnBr_2$. F: 240—242° (M.). — $2C_8H_{11}N + ZnI_2$. F: 219—220° (M.). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe Prismen (G., FLURY, *J. pr.* [2] **86**, 157). — $2C_8H_{11}N + 2HBr + TeBr_4$. Rotbraune Tafeln (G., FL., *J. pr.* [2] **86**, 163). — $2C_8H_{11}N + PdCl_2$. Goldgelbe Nadeln (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 161). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PdCl_2$. Hellbraune Nadeln (aus verd. Salzsäure) (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 143). — $2C_8H_{11}N + PdBr_2$. Goldgelbe Nadeln (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 165). — $2C_8H_{11}N + 2HBr + PdBr_2$. Rotbraune Blättchen (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 154). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + OsCl_4$. Rote monokline Nadeln (G., *B.* **44**, 310). Leicht löslich in Wasser und Alkohol und in verd. Salzsäure. — $2C_8H_{11}N + 2HBr + OsBr_4$. Tiefbraune Nadeln (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 328). — $2C_8H_{11}N + 2HBr + PtBr_4$. Rote Nadeln. F: 262—263° (unkorr.) (G., *B.* **43**, 3232).

CH_3; $\cdot CH_3$; NH_2

[2.4-Dinitro-phenyl]-asymm.-o-xylidin, 2'.4'-Dinitro-3.4-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 4-Amino-o-xylol und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Gegenwart von Kaliumacetat (LESSER, *A.* **402**, 50). — Orangegelbe Nadeln (aus Benzin). F: 141°.

[2-Nitro-benzal]-asymm.-o-xylidin, 2-Nitro-benzaldehyd-[3.4-dimethyl-anil] $C_{15}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Gelb. F: 85° (korr.) (SENIER, CLARKE, *Soc.* **105**, 1923). Farbänderungen bei verschiedenen Temperaturen: S., CL. — Bei Einw. von Sonnenlicht auf die Lösung in Benzol entsteht 2-Nitroso-benzoesäure-asymm.-o-xylidid.

[4-Oxy-benzal]-asymm.-o-xylidin, 4-Oxy-benzaldehyd-[3.4-dimethyl-anil] $C_{15}H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. Gelbliche Nadeln (aus Amylalkohol). F: 211° bis 211,5° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **105**, 2465). Farbänderungen beim Zerreiben, beim Belichten und bei verschiedenen Temperaturen: S., F.

Anisal-asymm.-o-xylidin, Anisaldehyd-[3.4-dimethyl-anil] $C_{16}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Nadeln (aus Petroläther). F: 74—75° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 1169). Wird beim Aufbewahren gelblich. Farbänderungen bei verschiedenen Temperaturen: S., F.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-[3.4-dimethyl-anil] $C_{19}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und 4-Amino-o-xylol in Alkohol (SENIER, CLARKE, *Soc.* **99**, 2084). — Gelbe Nadeln. F: 125,5° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

[2-Oxy-3-methoxy-benzal]-asymm.-o-xylidin, 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-[3.4-dimethyl-anil] $C_{16}H_{17}O_2N$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd und 4-Amino-o-xylol in Alkohol (SENIER, SHEPHEARD, CLARKE, *Soc.* **101**, 1957). — Tieforangefarbene Prismen (aus Petroläther). F: 59—60° (korr.).

[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-asymm.-o-xylidin, Vanillin-[3.4-dimethyl-anil] $C_{16}H_{17}O_2N$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 112—113° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 454). Farbänderungen beim Zerreiben, beim Belichten und bei verschiedenen Temperaturen: S., F.

4-Acetamino-o-xylol, Acet-asymm.-o-xylidid $C_{10}H_{13}ON$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 1104)*. Gibt beim Nitrieren mit rauchender Salpetersäure 3.5-Dinitro-4-acetamino-o-xylol, beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure 5.6-Dinitro-4-acetamino-o-xylol (CROSSLEY, MORRELL, *Soc.* **99**, 2350).

2-Nitroso-benzoesäure-asymm.-o-xylidid $C_{15}H_{14}O_2N_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO$. *B.* Beim Belichten einer Lösung von [2-Nitro-benzal]-asymm.-o-xylidin in Benzol (SENIER, CLARKE, *Soc.* **105**, 1923). — F: ca. 170° (Zers.).

6-Brom-4-amino-o-xylol, 5-Brom-3.4-dimethyl-anilin $C_8H_{10}NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 6-Brom-4-nitro-1.2-dimethyl-benzol mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Alkohol (CROSSLEY, BARTLETT, *Soc.* **103**, 1300). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 82°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Mit Wasserdampf flüchtig.

[Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3, Br, NH_2]

6-Brom-4-acetamino-o-xylol $C_{10}H_{12}ONBr$ = $(CH_3)_2C_6H_2Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Brom-4-amino-o-xylol und Acetylchlorid (CROSSLEY, BARTLETT, *Soc.* **103**, 1300). — Tafeln (aus Alkohol). F: 205—206°. Leicht löslich in Chloroform, Essigester und Aceton.

6-Brom-4-diacetylamino-o-xylol $C_{12}H_{14}O_2NBr$ = $(CH_3)_2C_6H_2Br \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Brom-4-amino-o-xylol und Acetanhydrid (CROSSLEY, BARTLETT, *Soc.* **103**, 1300). — Tafeln (aus Alkohol). F: 109°.

3-Nitro-4-amino-o-xylol, 2-Nitro-3.4-dimethyl-anilin $C_8H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 1105)*. *B.* Durch Reduktion von 3.4-Dinitro-o-xylol mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (CROSSLEY, WREN, *Soc.* **99**, 2342). — Gibt beim Diazotieren und nachfolgenden Kochen mit Alkohol 3-Nitro-o-xylol.

[Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3, NO_2, NH_2]

3-Nitro-4-acetamino-o-xylol $C_{10}H_{12}O_3N_2$ = $(CH_3)_2C_6H_2(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 1105)*. F: 115° (CROSSLEY, MORRELL, *Soc.* **99**, 2350). — Liefert beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure 3.5-Dinitro-4-acetamino-o-xylol.

3.5-Dinitro-4-amino-o-xylol, 2.6-Dinitro-3.4-dimethyl-anilin $C_8H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.4.5-Trinitro-o-xylol durch Einw. von alkoh. Ammoniak (CROSSLEY, MORRELL, *Soc.* **99**, 2349). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 143°; leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigester (C., MORR.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, JOBLING, BARNETT, *Soc.* **101**, 1215; MORG., MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1305. — Liefert beim Diazotieren und nachfolgenden Kochen mit Alkohol 3.5-Dinitro-o-xylol (C., MORR.).

[Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3, NO_2, O_2N, NH_2]

3.5-Dinitro-4-methylamino-o-xylol $C_9H_{11}O_4N_3$ = $(CH_3)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4.5-Trinitro-o-xylol und Methylamin in kaltem Alkohol (CROSSLEY, PRATT, *Soc.* **103**, 985). — Rote Tafeln (aus Alkohol). F: 143°; sehr wenig löslich in Alkohol (C., P.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1305.

3.5-Dinitro-4-dimethylamino-o-xylol $C_{10}H_{13}O_4N_3$ = $(CH_3)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4.5-Trinitro-o-xylol und Dimethylamin in Alkohol bei kurzem Erhitzen (CROSSLEY, PRATT, *Soc.* **103**, 985). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 103—104° (C., PR.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1305.

3.5-Dinitro-4-äthylamino-o-xylol $C_{10}H_{13}O_4N_3$ = $(CH_3)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.4.5-Trinitro-o-xylol und Äthylamin in siedendem Alkohol (CROSSLEY, PRATT, *Soc.* **103**, 986). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 115°; leicht löslich in Benzol und Chloroform (C., PR.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1305.

3.5-Dinitro-4-anilino-o-xylol, 2.6-Dinitro-3.4-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3$ = $(CH_3)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3.4.5-Trinitro-o-xylol und Anilin in Äther (CROSSLEY, PRATT, *Soc.* **103**, 986). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 134° (C., PR.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1306.

3.5-Dinitro-4-p-toluidino-o-xylol, 2.6-Dinitro-3.4.4'-trimethyl-diphenylamin $C_{15}H_{15}O_4N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4.5-Trinitro-o-xylol und p-Toluidin in warmem Alkohol (CROSSLEY, PRATT, *Soc.* **103**, 986). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 133° (C., PR.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1307.

3.5-Dinitro-4-benzylamino-o-xylol $C_{15}H_{15}O_4N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3.4.5-Trinitro-o-xylol und Benzylamin in Alkohol (CROSSLEY, PRATT, *Soc.* **103**, 986). — Orangefarbene Tafeln (aus Alkohol). F: 128,5°; leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Aceton, schwer in Alkohol (C., P.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1306.

3.5-Dinitro-4-acetamino-o-xylol $C_{10}H_{11}O_5N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-amino-o-xylol beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Acetylchlorid (CROSSLEY, MORRELL, *Soc.* **99**, 2350). Beim Nitrieren von Acet-asymm.-o-xylidid mit rauchender Salpetersäure oder von 3-Nitro-4-acetamino-o-xylol mit Salpeterschwefelsäure (C., M.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 223°.

5.6-Dinitro-4-amino-o-xylol, 5.6-Dinitro-3.4-dimethyl-anilin $C_8H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 5.6-Dinitro-4-acetamino-o-xylol mit konz. Schwefelsäure bei 110° (CROSSLEY, MORRELL, *Soc.* **99**, 2351). — Tief orangerote Nadeln (aus Aceton). F: 212°; sehr wenig löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform (C., MORR.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, JOBLING, BARNETT, *Soc.* **101**, 1215. — Liefert beim Diazotieren und nachfolgenden Kochen mit Alkohol 3.4-Dinitro-o-xylol (C., MORR.).

[Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3, O_2N, O_2N, NH_2]

5.6-Dinitro-4-acetamino-o-xylol $C_{10}H_{11}O_5N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrierung von Acet-asymm.-o-xylidid mit Salpeterschwefelsäure (CROSSLEY, MORRELL, *Soc.* **99**, 2351). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173°.

9. ***1¹-Amino-1.2-dimethyl-benzol, ω-Amino-o-xylol, 2-Methyl-benzylamin*** $C_8H_{11}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

Phenyl-[2-methyl-benzyl]-amin, [2-Methyl-benzyl]-anilin $C_{14}H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von [2-Methyl-benzal]-anilin (LAW, *Soc.* **101**, 158). — Nadeln (aus Petroläther). F: 39°. — $C_{14}H_{15}N + HCl$. F: 176°.

Methyl-phenyl-[2-methyl-benzyl]-amin, Methyl-[2-methyl-benzyl]-anilin $C_{15}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methylanilin und ω-Brom-o-xylol (v. BRAUN, *B.* **43**, 1355). — F: 34°. Kp_{35}: 200°. — Liefert bei der Einw. von Bromcyan im Rohr bei 100° Methylphenylcyanamid, ω-Brom-o-xylol und geringe Mengen eines Produktes, in dem vielleicht Phenyl-[2-methyl-benzyl]-cyanamid vorliegt. — Pikrat $C_{15}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 110°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Chloressigsäure-[2-methyl-benzylamid] $C_{10}H_{12}ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chloracetylchlorid und 2-Methyl-benzylamin in verd. Kalilauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 686). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 107,5—108° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 315.

10. ***2-Amino-1.3-dimethyl-benzol, 2-Amino-m-xylol, 2.6-Dimethyl-anilin, vic. m-Xylidin*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 1107)*. *B.* Bei der Destillation von 3-Amino-2.4-dimethyl-benzoesäure mit gebranntem Kalk (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **45**, 442). — Isolierung aus dem nach LIMPACH, (D.R.P. 39947; *Frdl.* **1**, 19; vgl. a. HODGKINSON, L., *Soc.* **77**, 66) von asymm. m-Xylidin und p-Xylidin größtenteils befreiten Handelsxylidin durch fraktionierte Krystallisation der sauren Sulfate: WINKELHAUSEN, D.R.P. 251334; *C.* **1912** II, 1504; *Frdl.* **11**, 153. — Ultraviolettes Absorptionsspektrum der Flüssigkeit, des Dampfes und der alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* **97**, 1552, 1555, 1557. — Liefert mit Dichloressigsäure und Natriumacetat in neutraler Lösung auf dem Wasserbad oder mit Glyoxylsäure in essigsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 4.4'-Diamino-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylessigsäure (HELLER, *A.* **375**, 275). — Verbindung mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol $C_8H_{11}N + C_6H_3O_4N_2Cl$. Orangerote Nadeln. F: 25° (LESSER, *A.* **402**, 49). Läßt sich nicht umkrystallisieren. — Verbindung mit Pikrylchlorid $C_8H_{11}N + C_6H_2O_6N_3Cl$. Rote Nadeln (aus Methanol). F: 68° (L., *A.* **402**, 50). Geht beim Aufbewahren oder bei längerem Kochen mit Methanol in Pikryl-vic.-m-xylidin über.

[Formel: Benzolring mit CH_3, NH_2, CH_3]

11. ***4-Amino-1.3-dimethyl-benzol, 4-Amino-m-xylol, 2.4-Dimethyl-anilin, asymm. m-Xylidin*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (*S. 1111*). D_{15}^{15}: 0,977 (DOBROSSERDOW, Ж. **43**, 125; *C.* **1911** I, 955). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: PURVIS, *Soc.* **97**, 645. Dielektr.-Konst. für Wellen von 60 cm bei 19,2°: 5,0 (D.). — Geschwindigkeit der Diazotierung in salzsaurer Lösung: TASSILLY, *C. r.* **158**, 337, 490; *Bl.* [4] **27**, 24. Erhitzt man das Hydrochlorid mit Methanol unter Druck auf 250—260°, so erhält man außer Mesidin 4-Amino-1.2.3.5-tetramethyl-benzol (?), ein Tetramethylacridin (F: 93—99°) und zwei Hexamethylacridine (F: 208—210° und F: 120—123°) (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **47**, 1571). Zur Einw. von Formaldehyd in saurer Lösung (ERDMANN, D. R. P. 122474; *C.* **1901** II, 447) vgl. noch KRONEBERG, Ж. **48**, 308; *C.* **1924** I, 2422; NASTJUKOW, K., D. R. P. 308839; *C.* **1918** II, 999; *Frdl.* **13**, 245. Die bei der Einw. von Acetaldehyd in salzsaurer Lösung entstehenden Verbindungen $C_{12}H_{17}ON$ sind nicht stereoisomere β-[asymm.-m-Xylidino]-butyraldehyde (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* **29**, 1467; HESS, *B.* **52**, 967), sondern stereoisomere 4-Oxy-2.6.8-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoline (Syst. No. 3112) (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1378; vgl. a. JONES, WHITE, *Soc.* **97**, 635). asymm. m-Xylidin liefert mit Mesoxalsäuremethylester in siedendem Eisessig 3-Oxy-2-oxo-5.7-dimethyl-2.3-dihydro-indol-carbonsäure-(3)-methylester (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 34). — asymm. m-Xylidin bewirkt schwache Methämoglobin-Bildung (HEUBNER, *Ar. Pth.* **72**, 264). — Verwendung zur Herstellung eines Schwefelfarbstoffs: AGFA, D. R. P. 293557; *C.* **1916** II, 441; *Frdl.* **13**, 571.

$C_8H_{11}N + HCl$. F: 235—236° (ISHIZAKA, *B.* **47**, 2461). — $C_8H_{11}N + HClO_4$. Zersetzt sich bei 200° (DATTA, CHATTERJEE, *Soc.* **115**, 1009). — Verbindung mit Kupfermalonat $2C_8H_{11}N + C_3H_4O_4 + CuC_3H_2O_4 + 3H_2O$. Blaue Blättchen (GRÜNWALD, *J. pr.* [2] **88**, 177). Wird beim Trocknen gelbgrün. — $C_8H_{11}N + HBr + AuBr_3$. Dunkelbraune Prismen (aus Alkohol) (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 386). — $2C_8H_{11}N + ZnCl_2$. F: 236—237° (MOTYLEWSKI, *Anz. Krakau. Akad.* **1916** [2 A], 169). — $2C_8H_{11}N + ZnBr_2$. F: 237—238° (M.). — $2C_8H_{11}N + ZnI_2$. F: 196—197° (M.). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + TeCl_4$. Braungelbe Tafeln und Nadeln (GU., FLURY, *J. pr.* [2] **86**, 158). — $2C_8H_{11}N + 2HBr + TeBr_4$. Rote Tafeln (GU., FL., *J. pr.* [2] **86**, 163). — Verbindung mit Nickelmalonat $2C_8H_{11}N + C_3H_4O_4 + NiC_3H_2O_4 + 4H_2O$. Graue Krystalle (GR., *J. pr.* [2] **88**, 179). — $2C_8H_{11}N + PdCl_2$. Vgl. GU., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 162. — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PdCl_2$. Vgl. GU., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 143. — $2C_8H_{11}N + PdBr_2$. Vgl. GU., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 165. — $2C_8H_{11}N + 2HBr + PdBr_2$. Vgl. GU., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 154. — $2C_8H_{11}N + 2HCl + OsCl_4$. Rubinrote Prismen (GU., *B.* **44**, 310). Schwer löslich in Wasser und Alkohol und in verd. Salzsäure. — $2C_8H_{11}N + 2HBr + OsBr_4$. Dunkelbraune Nadeln (GU., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 328). — $2C_8H_{11}N + 2HBr + PtBr_4$. Gelblichrote Nadeln und Platten. F: 256° (unkorr.) (GU., *B.* **43**, 3232). — Salz der Malonsäure $C_8H_{11}N + C_3H_4O_4$. Nadeln. Zersetzt sich bei 93° (GR., *J. pr.* [2] **88**, 172). — Salz der Bernsteinsäure $C_8H_{11}N + C_4H_6O_4$. Prismen. Zersetzt sich bei 89° (GR., *J. pr.* [2] **88**, 173). — Salz der Fumarsäure $C_8H_{11}N + C_4H_4O_4$. Blättchen. Zersetzt sich bei 178° (GR.). Leicht löslich in Wasser. — Salz der Weinsäure $C_8H_{11}N + C_4H_6O_6$ (bei 100°). Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 170° (GR.).

4-Dimethylamino-m-xylol, Dimethyl-asymm.-m-xylidin $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$ (*S. 1115*). *B.* Aus 6-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2985) und beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 180° (v. B., K., *B.* **45**, 2986). — Addition von Chlorwasserstoff: EPHRAIM, HOCHULI, *B.* **48**, 632. — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 219° (v. B., K.). — Pikrat $C_{10}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 123—124° (v. B., K.).

Bornyl-asymm.-m-xylidin $C_{18}H_{27}N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Neben Camphen beim Kochen von Bornylchlorid mit asymm. m-Xylidin (ULLMANN, SCHMID, *B.* **43**, 3208). — Krystalle (aus Methanol). F: 79°. Kp_7: 176°. Leicht löslich in Äther, Benzol und siedendem Alkohol.

[2.4-Dinitro-phenyl]-asymm.-m-xylidin, 2'.4'-Dinitro-2.4-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus asymm. m-Xylidin und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Gegenwart von Kaliumacetat (LESSER, *A.* **402**, 51). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 156°.

[2-Nitro-benzal]-asymm.-m-xylidin, 2-Nitro-benzaldehyd-[2.4-dimethyl-anil] $C_{15}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Gelb. F: 83° (korr.) (SENIER, CLARKE, *Soc.* **105**, 1923). — Veränderungen im Licht und bei verschiedenen Temperaturen: S., CL. Beim Belichten einer Lösung in Benzol erhält man 2-Nitroso-benzoesäure-asymm.-m-xylidid.

β-[asymm.-m-Xylidino]-butyraldehyd $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$ (*S. 1116*). Die im *Hptw.* unter dieser Formel beschriebenen Verbindungen sind als stereoisomere 4-Oxy-2.6.8-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoline (Syst. No. 3112) erkannt worden (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1378; vgl. a. JONES, WHITE, *Soc.* **97**, 636).

Oxim des β-[asymm.-m-Xylidino]-butyraldehyds $C_{12}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot OH$ *(S. 1117)*. Zur Konstitution der Ausgangsmaterialien vgl. EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1378. — F: 163—166° (JONES, WHITE, *Soc.* **97**, 640).

[4-Oxy-benzal]-asymm.-m-xylidin, 4-Oxy-benzaldehyd-[2.4-dimethyl-anil] $C_{15}H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Fast farblose Tafeln (aus Petroläther). F: 162° bis 163° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **105**, 2465). Farbänderungen beim Verreiben, beim Belichten und bei verschiedenen Temperaturen: S., F.

Anisal-asymm.-m-xylidin, Anisaldehyd-[2.4-dimethyl-anil] $C_{16}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 65—66° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 1169). Farbänderungen bei verschiedenen Temperaturen: S., F.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-[2.4-dimethyl-anil] $C_{19}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und asymm. m-Xylidin in Alkohol (SENIER, CLARKE, *Soc.* **99**, 2084). — Gelbe Nadeln. F: 157° (korr.).

[2-Oxy-3-methoxy-benzal]-asymm.-m-xylidin, 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-[2.4-dimethyl-anil] $C_{16}H_{17}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd und asymm. m-Xylidin in Alkohol (SENIER, SHEPHEARD, CLARKE, *Soc.* **101**, 1957). — Orangefarbene Nadeln (aus Petroläther). F: 103° (korr.).

[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-asymm.-m-xylidin, Vanillin-[2.4-dimethyl-anil] $C_{16}H_{17}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. Farblose Tafeln (aus Petroläther). F: 109° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 454). Farbänderungen im Licht und bei verschiedenen Temperaturen: S., F.

4-Acetamino-m-xylol, Acet-asymm.-m-xylidid $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 1118)*. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Oxim des 2.4-Dimethyl-acetophenons (ISHIZAKA, *B.* **47**, 2461). Zur Darstellung durch Kochen von asymm. m-Xylidin mit Eisessig vgl. WEGSCHEIDER, MALLE, EHRLICH, SKUTEZKY, *M.* **39**, 377. — F: 129—130° (I.), 129° (SALWAY, *Soc.* **103**, 1990; W., M., E., SK.). Kp_{10}: 170° (SA.). — Gibt bei der Einw. von N.2.4-Trichlor-acetanilid und Salzsäure in Eisessig 5-Chlor-4-acetamino-m-xylol (ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1188); Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 16°: O., K., *Soc.* **99**, 1374; beim Chlorieren unter nicht näher angegebenen Bedingungen erhielt AUWERS (*B.* **44**, 808 Anm.) ein x.x-Dichlor-4-acetamino-m-xylol (S. 487). Beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 250° bis 300° (SA.) bezw. auf 360° (MADELUNG, D. R. P. 262327; *C.* **1913** II, 553; *Frdl.* **11**, 278) erhält man 2.5-Dimethyl-indol.

N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-nitroacetamidin (?) $C_{10}H_{13}O_2N_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot NO_2$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NO_2$ (?). *B.* Aus Nitroacetonitril und asymm. m-Xylidin in Äther unter Eiskühlung (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **81**, 212). — F: 86° bis 86,5°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Benzol, schwer löslich in Äther und Ligroin.

Myristinsäure-asymm.-m-xylidid $C_{22}H_{37}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$. *B.* Aus Myristinsäure und asymm. m-Xylidin bei 230° im Einschlußrohr (DE'CONNO, *G.* **47** I, 108). — Nadeln. F: 93°. Kp_{10}: 127,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

Palmitinsäure-asymm.-m-xylidid $C_{24}H_{41}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Analog Myristinsäure-asymm.-m-xylidid. — Nadeln. F: 97,5°; Kp_{10}: 148° (DE'CONNO, *G.* **47** I, 109). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

Stearinsäure-asymm.-m-xylidid $C_{26}H_{45}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$ *(S. 1119)*. *B.* Analog Myristinsäure-asymm.-m-xylidid. — F: 102°; Kp_{10}: 159,5° (DE'CONNO, *G.* **47** I, 109). — Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

Arachinsäure-asymm.-m-xylidid $C_{28}H_{49}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{18} \cdot CH_3$. *B.* Analog Myristinsäure-asymm.-m-xylidid. — Nadeln. F: 99°; Kp_{10}: 181,5° (DE'CONNO, *G.* **47** I, 110). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

Ölsäure-asymm.-m-xylidid $C_{26}H_{43}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Analog Myristinsäure-asymm.-m-xylidid. — Nadeln. F: 59,5°; Kp_{10}: 167,5° (DE'CONNO, *G.* **47** I, 110). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

Erucasäure-asymm.-m-xylidid $C_{30}H_{51}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Analog Myristinsäure-asymm.-m-xylidid. — Nadeln. F: 68,5°; Kp_{10}: 190° (DE'CONNO, *G.* **47** I, 111). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

Linolensäure-asymm.-m-xylidid $C_{26}H_{39}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Analog Myristinsäure-asymm.-m-xylidid. — Fast farbloses Öl (DE'CONNO, *G.* **47** I, 111). Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Alkohol.

2-Nitroso-benzoesäure-asymm.-m-xylidid $C_{15}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO$. *B.* Beim Belichten einer Lösung von [2-Nitro-benzal]-asymm.-m-xylidin in Benzol (SENIER, CLARKE, *Soc.* **105**, 1923). — Zersetzt sich bei ca. 150°.

Oxalsäure-anilid-asymm.-m-xylidid, N-Phenyl-N'-[2.4-dimethyl-phenyl]-oxamid, 2.4-Dimethyl-oxanilid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus asymm. m-Xylidin und Oxalsäure-äthylester-anilid bei 180° (SUIDA, *M.* **31**, 596). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200—202°. — Verseifung mit alkoh. Kalilauge: S., *M.* **31**, 598. — Gibt mit Chromschwefelsäure eine tiefcarminrote Färbung.

Bernsteinsäure-mono-asymm.-m-xylidid, N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-succinamidsäure $C_{12}H_{15}O_3N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus asymm. m-Xylidin und Bernsteinsäureanhydrid in Chloroform (SALWAY, *Soc.* **103**, 1990). — Nadeln (aus Chloroform). F: 164°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform und Benzol und in heißem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf ca. 300° β-[2.4-Dimethyl-phenyl]-propionsäure.

Bernsteinsäure-methylester-asymm.-m-xylidid, N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-succinamidsäure-methylester $C_{13}H_{17}O_3N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Bernsteinsäure-mono-asymm.-m-xylidid und methylalkoholischer Salzsäure (SALWAY, *Soc.* **103**, 1991). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 107°.

Bernsteinsäure-amid-asymm.-m-xylidid, N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-succinamid $C_{12}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Bernsteinsäure-methylester-asymm.-m-xylidid und wäßrig-alkoholischem Ammoniak (SALWAY, *Soc.* **103**, 1992). — Blättchen. F: 203°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, Essigester und Wasser. Löslich in konz. Salzsäure.

Phthalsäure-di-asymm.-m-xylidid $C_{24}H_{24}O_2N_2 = C_6H_4[CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *B.* Bei der Einw. von Phthalylchlorid auf asymm. m-Xylidin in Äther bei —10° (KUHARA, KOMATSU, *C.* **1911** I, 1510). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202—203°. Löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther. — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-phthalimid und 3-[2.4-Dimethyl-phenylimino]-2-[2.4-dimethyl-phenyl]-phthalimidin (Syst. No. 3210).

N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-harnstoff $C_{17}H_{20}ON_2 = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH]_2CO$ *(S. 1120)*. *B.* Bei raschem Erhitzen von β-[2.4-Dimethyl-phenylimino]-propionsäureäthylester auf 240—250° (SPÄTH, *M.* **40**, 102).

N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH]_2CS$ *(S. 1121)*. Gibt beim Erhitzen mit Eisenpulver in Anthracen auf 280° 2.4-Dimethyl-benzonitril (BAYER & Co., D. R. P. 259363; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 203).

2.4-Dimethyl-phenylsenföl $C_9H_9NS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:CS$ *(S. 1122)*. Gibt beim Erhitzen mit Eisenpulver in Paraffinöl auf 280° 2.4-Dimethyl-benzonitril (BAYER & Co., D. R. P. 259364; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 204).

Oximinoessigsäure-asymm.-m-xylidid $C_{10}H_{12}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus asymm. m-Xylidin, Chloralhydrat und Hydroxylamin in verd. Schwefelsäure (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 239). — F: 161°.

β-[2.4-Dimethyl-phenylimino]-propionsäureäthylester bezw. **β-[asymm.-m-Xylidino]-acrylsäureäthylester** $C_{13}H_{17}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus asymm. m-Xylidin und der Natriumverbindung des Formylessigsäureäthylesters in verd. Essigsäure (SPÄTH, *M.* **40**, 102). Wurde nicht rein erhalten. — Liefert bei schnellem Erhitzen auf 240—250° N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-harnstoff.

Acetessigsäure-asymm.-m-xylidid $C_{12}H_{15}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. Anwendung zur Darstellung eines gelben Azofarbstoffs: BAYER & Co., D. R. P. 293333; *C.* **1916** II, 360; *Frdl.* **12**, 337.

α-[2.4-Dimethyl-phenyliminomethyl]-acetessigsäureäthylester bezw. **α-[asymm.-m-Xylidino-methylen]-acetessigsäureäthylester** $C_{15}H_{19}O_3N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot CH\cdot(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-formamidin *(Hptw., S. 1118)* und Acetessigester bei 120° (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 969). — Krystalle. F: 122°.

α-[2.4-Dimethyl-phenyliminomethyl]-acetessigsäure-asymm.-m-xylidid bezw. **α-[asymm.-m-Xylidino-methylen]-acetessigsäure-asymm.-m-xylidid** $C_{21}H_{24}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot$

$CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-formamidin *(Hptw., S. 1118)* und Acetessigester bei 140—150° (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 969). — F: 188°.

[2.4-Dimethyl-phenylimino]-[campheryl-(3)]-essigsäure bezw. **asymm.-m-Xylidino-[campheryliden-(3)]-essigsäure** $C_{20}H_{25}O_3N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ CH\cdot C(CO_2H):N\cdot C_6H_3(CH_3)_2\end{smallmatrix}$ bezw. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ C:C(CO_2H)\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol asymm. m-Xylidin auf Campheroxalsäure *(Hptw. Bd. X, S. 796)* in warmem Benzol (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **32**, 1512). — Gelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 117—118°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Salz des asymm. m-Xylidins $C_8H_{11}N + C_{20}H_{25}O_3N$. Braune Krystalle. F: 93—94°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (T., B., *Am. Soc.* **32**, 1511).

α.γ-Di-[asymm.-m-xylidino]-α-butylen, dimeres Äthyliden-asymm.-m-xylidin $C_{20}H_{26}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ *(S. 1123)*. Zur Frage der Konstitution vgl. EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1379. — *B.* Aus asymm. m-Xylidin und Acetaldehyd in Alkohol bei 0° (JONES, WHITE, *Soc.* **97**, 641). {Bei 2—3-stündigem Erwärmen .... der α- oder β-Form des β-[asymm.-m-Xylidino]-butyraldehyds .... (v. MILLER, PLÖCHL, MOZDZYNSKI, *B.* **29**, 1471}; vgl. dazu J., WH., *Soc.* **97**, 640; E., G., J., *Soc.* **101**, 1378). — F: 144—145° (J., WH.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: PURVIS, *Soc.* **97**, 645. Leicht löslich in Benzol und Äther, löslich in kaltem Petroläther, sehr wenig in Alkohol (J., WH.). Leicht löslich in verd. Säuren (J., WH.). — Liefert bei Einw. von Säuren asymm. m-Xylidin und die beiden stereoisomeren 4-Oxy-2.6.8-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoline (J., WH., *Soc.* **97**, 641; E., G., J., *Soc.* **101**, 1378; vgl. v. MI., PL., MO., *B.* **29**, 1471), die bei weiterer Einw. von Säuren in 2.6.8-Trimethyl-chinolin und 2.6.8-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin übergehen (J., EVANS, *Soc.* **99**, 338). Zur Einw. von salpetriger Säure (EIBNER, AMMANN, *A.* **329**, 222) vgl. E., G., J., *Soc.* **101**, 1387. — $C_{20}H_{26}N_2 + 2HCl$. Nadeln (E., G., J., *Soc.* **101**, 1386). Zersetzt sich beim Aufbewahren. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{20}H_{26}N_2 + 2C_6H_3O_6N_3$. Schwarze Prismen (aus Alkohol). F: 132° (E., G., J., *Soc.* **101**, 1387).

Acetylderivat $C_{22}H_{28}ON_2 = C_{20}H_{25}N_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylieren von dimerem Äthyliden-asymm.-m-xylidin in Pyridin-Lösung (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1387). — Rhomben (aus Alkohol). F: 144—145°.

Benzoylderivat $C_{27}H_{30}ON_2 = C_{20}H_{25}N_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln von dimerem Äthyliden-asymm.-m-xylidin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1387). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192—193°.

Hydroxymethylat des 1-[Methyl-asymm.-m-xylidino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[2.4-dimethyl-anils] $C_{23}H_{30}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH:N(CH_3)(OH)\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. — Bromid $C_{23}H_{29}N_2\cdot Br + H_2O$. *B.* Aus Methyl-asymm.-m-xylidin, Bromcyan und Pyridin (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 373). Dunkelgelbes Pulver (aus Eisessig + Äther). Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 357. Färbt tannierte Baumwolle gelb.

Benzolsulfonsäure-asymm.-m-xylidid $C_{14}H_{15}O_2NS = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ *(S. 1124)*. Monoklin prismatisch (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2002; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 80).

5-Chlor-4-amino-m-xylol, 6-Chlor-2.4-dimethyl-anilin $C_8H_{10}NCl$, s. nebenstehende Formel *(S. 1125)*. *B.* Aus 5-Chlor-4-acetamino-m-xylol beim Kochen mit 10%iger Salzsäure (ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1188). Neben 6-Chlor-4-amino-m-xylol bei der Einw. von konz. Salzsäure auf 2.4-Dimethyl-phenylhydroxylamin (BAMBERGER, REBER, *B.* **46**, 800 Anm.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 37—38° (O., K.), 40—41° (B., R.).

[Strukturformel: Benzolring mit CH_3 oben, Cl links, CH_3 rechts, NH_2 unten]

5-Chlor-4-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{12}ONCl = (CH_3)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Acet-asymm.-m-xylidid durch Einw. von N.2.4-Trichlor-acetanilid und Salzsäure in Eisessig (ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1188). — Prismen (aus Alkohol oder Benzol). F: 196,5—197,5°.

6-Chlor-4-amino-m-xylol, 5-Chlor-2.4-dimethyl-anilin $C_8H_{10}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 6-Chlor-4-nitro-1.3-dimethyl-benzol mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (BAMBERGER, REBER, *B.* **46**, 800). Neben 5-Chlor-4-amino-m-xylol bei der Einw. von konz. Salzsäure auf 2.4-Dimethyl-phenylhydroxylamin (B., R.). — Blättchen (aus Ligroin. F: 98,5—99°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in kaltem Ligroin, schwer löslich in kaltem Wasser. Sehr leicht löslich in sehr verd. Salzsäure. Mit Wasserdampf flüchtig. — Hydrochlorid. Krystalle. — Sulfat. Blättchen. Sehr wenig löslich. — Oxalat. Krystalle.

[Strukturformel: Benzolring mit CH_3 oben, Cl links oben, CH_3 rechts, NH_2 unten]

6-Chlor-4-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{12}ONCl = (CH_3)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-4-amino-m-xylol und Acetanhydrid auf dem Wasserbad (BAMBERGER, REBER, *B.* **46**, 801). — Nadeln (aus Ligroin). F: 158,5°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr wenig in kaltem Ligroin.

N-Phenyl-N'-[5-chlor-2.4-dimethyl-phenyl]-harnstoff $C_{15}H_{15}ON_2Cl = (CH_3)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Chlor-4-amino-m-xylol und Phenylisocyanat in absol. Äther (BAMBERGER, REBER, *B.* **46**, 801). — Nadeln. Schmilzt bei 217—218° (Bad 200°), erstarrt sofort wieder und schmilzt erneut bei 255° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Ligroin und Toluol.

N-Phenyl-N'-[5-chlor-2.4-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{15}N_2ClS = (CH_3)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Chlor-4-amino-m-xylol und Phenylsenföl in Äther (BAMBERGER, REBER, *B.* **46**, 801). — Nadeln. F: 140—140,5° (Bad 135°). Ziemlich leicht löslich in kaltem Benzol und Alkohol, schwer in Äther und Ligroin.

3¹-Chlor-4-dimethylamino-1.3-dimethyl-benzol, 6-Dimethylamino-3-methyl-benzylchlorid $C_{10}H_{14}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 6-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° im Rohr oder beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Ligroin (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2982). — Das Hydrochlorid geht beim Umkrystallisieren aus Wasser oder bei der Einw. von Alkalien in Bis-[6-dimethylamino-3-methyl-benzyl]-äther über. — $2C_{10}H_{14}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrot. F: 195°.

CH_3 / $\cdot CH_2Cl$ / $N(CH_3)_2$

x.x-Dichlor-4-acetamino-m-xylol $C_{10}H_{11}ONCl_2 = (CH_3)_2C_6HCl_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Chlorieren von Acet-asymm.-m-xylidid (AUWERS, *B.* **44**, 808 Anm.). — F: 174—178°.

6-Brom-4-amino-m-xylol, 5-Brom-2.4-dimethylanilin $C_8H_{10}NBr = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot NH_2$ *(S. 1126)*. *B.* {Man führt 6-Nitro-4-amino-m-xylol . . . in 6-Nitro-4-brom-m-xylol über . . . . (NOELTING, BRAUN, THESMAR, *B.* **34**, 2253}; BAMBERGER, REBER, *B.* **46**, 812). — F: 99°.

5-Nitro-4-amino-m-xylol, 6-Nitro-2.4-dimethyl-anilin $C_8H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH_2$ *(S. 1128)*. F: 69° (MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1301). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: M., M., P.

S. 1128, Zeile 9 v. o. statt „G. **18**" *lies „B.* **18**".

6-Nitro-4-amino-m-xylol, 5-Nitro-2.4-dimethyl-anilin $C_8H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH_2$ *(S. 1129)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1302.

3¹-Chlor-6-nitro-4-dimethylamino-1.3-dimethyl-benzol, 4-Nitro-6-dimethylamino-3-methyl-benzylchlorid $C_{10}H_{13}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-6-dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol mit konz. Salzsäure auf 120° (v. BRAUN, *B.* **49**, 695). — Krystalle (aus Petroläther). F: 73°. — Gibt mit Pyridin eine bei 167° schmelzende Verbindung $C_{15}H_{17}O_2N_3$. — Hydrochlorid. F: 172°.

CH_3 / $O_2N\cdot$ / $\cdot CH_2Cl$ / $N(CH_3)_2$

12. ***5-Amino-1.3-dimethyl-benzol, 5-Amino-m-xylol, 3.5-Dimethyl-anilin, symm. m-Xylidin*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 1131)*. Das Hydrochlorid liefert bei 250—260° mit 1 Mol Methanol 3.4.5-Trimethyl-anilin (LIMPACH, *B.* **21**, 643; LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **46**, 207; vgl. NOELTING, FOREL, *B.* **18**, 2681), Tetramethylacridine und Hexamethylacridine (LIE., K., *B.* **46**, 208; **47**, 1573), mit 3 Mol Methanol 2.3.4.5.6-Pentamethyl-anilin, Hexamethylbenzol und Acridinderivate (DIMROTH, LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50**, 1543).

CH_3 / $H_2N\cdot$ / $\cdot CH_3$

13. ***1¹-Amino-1.3-dimethyl-benzol, ω-Amino-m-xylol, 3-Methyl-benzylamin*** $C_8H_{11}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$.

Phenyl-[3-methyl-benzyl]-amin, [3-Methyl-benzyl]-anilin $C_{14}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von [3-Methyl-benzal]-anilin (LAW, *Soc.* **101**, 159). — Öl. Kp_{770}: 316—317°. — $C_{14}H_{15}N + HCl$. F: 179—180°.

Dimethyl-phenyl-[3-methyl-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{21}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(C_6H_5)\cdot OH$. — Bromid. *B.* Aus Dimethylanilin und ω-Brom-m-xylol (PRESTON, JONES, *Soc.* **101**, 1943). Krystalle (aus Aceton). F: 80°.

m-Tolyl-[3-methyl-benzyl]-amin, [3-Methyl-benzyl]-m-toluidin $C_{15}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von [3-Methyl-benzal]-m-toluidin (LAW, *Soc.* **101**, 163). — Gelbliches Öl. Kp_{760}: 327—329°. — $C_{15}H_{17}N + HCl$. F: 196°.

p-Tolyl-[3-methyl-benzyl]-amin, [3-Methyl-benzyl]-p-toluidin $C_{15}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von [3-Methyl-benzal]-p-toluidin (LAW, *Soc.* **101**, 164). — Öl. Kp_{760}: 324—326°. — $C_{15}H_{17}N + HCl$. F: 181—182°.

4-Nitro-1¹-amino-m-xylol, 4-Nitro-3-methyl-benzylamin $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 1135).*

S. 1135, Zeile 22—23 v. o. statt „kocht . . . . mit Wasser" lies „erhitzt . . . . mit Schwefelsäure auf 120°".

14. ***2-Amino-1.4-dimethyl-benzol, 2-Amino-p-xylol, 2.5-Dimethyl-anilin, p-Xylidin*** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 1135).* Anwendung als Komponente von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 268098; *C.* **1914** I, 306; *Frdl.* **11**, 418; CASSELLA & Co., D. R. P. 270861; *C.* **1914** I, 1131; *Frdl.* **11**, 450. — $C_8H_{11}N + HClO_4$. Zersetzt sich bei 210° (DATTA, CHATTERJEE, *Soc.* **115**, 1009). — $C_8H_{11}N + HBr + AuBr_3$. Braunrote Prismen und Platten (aus Alkohol) (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 387). — $2C_8H_{11}N + ZnCl_2$. F: 225—225,5° (MOTYLEWSKI, *Anz. Krakau. Akad.* **1916** [2 A], 169). Wird durch Wasser leicht zersetzt. — Verbindung mit Zinkbromid. F: 223—224° (M.). — Verbindung mit Zinkjodid. F: 212—213° (M.). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe Tafeln (G., FLURY, *J. pr.* [2] **86**, 158). — $2C_8H_{11}N + 2HBr + TeBr_4$. Braunrote Krystalle (G., FL., *J. pr.* [2] **86**, 164). — $2C_8H_{11}N + PdCl_2$. Dunkelgelbes mikrokrystallinisches Pulver (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 162). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PdCl_2$. Tiefbraune Nadeln (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 143). — $2C_8H_{11}N + PdBr_2$. Dunkelgelbe Nadeln (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 165). — $2C_8H_{11}N + 2HBr + PdBr_2$. Dunkelrotbraune Blättchen (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 154). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + OsCl_4$. Rote rhombische Nadeln (G., *B.* **44**, 311). Leicht löslich in Wasser und Alkohol und in verd. Salzsäure. — $2C_8H_{11}N + 2HBr + OsBr_4$. Tiefschwarze Nadeln (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 328). — $2C_8H_{11}N + 2HBr + PtBr_4$. Rote Nadeln oder gelbrote monokline Tafeln. F: 241° (unkorr.) (G., *B.* **43**, 3232).

CH_3 / $\cdot NH_2$ / CH_3 (Benzolring mit 1.4-Dimethyl- und 2-Amino-Gruppe)

2-Dimethylamino-p-xylol, Dimethyl-p-xylidin $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 1137).* Kp: 204°; Kp_{26}: 103—105° (v. BRAUN, ARKUSZEWSKI, KÖHLER, *B.* **51**, 290). — Geht bei Einw. von Methyljodid langsam in das Jodmethylat (s. u.) über. Reagiert mit Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad langsam unter Bildung von 4-Dimethylamino-2.5-dimethyl-benzylalkohol. Gibt beim Erwärmen mit Benzaldehyd und Zinkchlorid und nachfolgenden Oxydieren mit Chloranil eine grüne Färbung. — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 196°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser. — Pikrat. Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 158°.

Trimethyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{19}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ *(S. 1137).* — Jodid $C_{11}H_{18}N \cdot I$. *B.* Aus Dimethyl-p-xylidin und Methyljodid (v. BRAUN, ARKUSZEWSKI, KÖHLER, *B.* **51**, 290). Verflüchtigt sich bei 202°. Leicht löslich in Alkohol.

[2.4-Dinitro-phenyl]-p-xylidin, 2'.4'-Dinitro-2.5-dimethyl-diphenylamin $C_{14}H_{13}O_4N_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus p-Xylidin und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Gegenwart von Kaliumacetat (LESSER, *A.* **402**, 51). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 150°.

[2-Nitro-benzal]-p-xylidin, 2-Nitro-benzaldehyd-[2.5-dimethyl-anil] $C_{15}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Gelb. F: 75° (korr.) (SENIER, CLARKE, *Soc.* **105**, 1923). Veränderungen beim Belichten: S., CL.

Cinnamal-p-xylidin, Zimtaldehyd-[2.5-dimethyl-anil] $C_{17}H_{17}N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtaldehyd und p-Xylidin in Alkohol (SENIER, GALLAGHER, *Soc.* **113**, 32). — Gelbliche Nadeln. F: 111,5° (korr.).

[4-Oxy-benzal]-p-xylidin, 4-Oxy-benzaldehyd-[2.5-dimethyl-anil] $C_{15}H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Fast farblose Prismen (aus Amylalkohol). F: 193—194° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **105**, 2466). Veränderungen beim Zerreiben, beim Belichten und bei verschiedenen Temperaturen: S., F.

Anisal-p-xylidin, Anisaldehyd-[2.5-dimethyl-anil] $C_{16}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Gelbbraune Prismen (aus Petroläther). F: 68—69° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 1170). Farbänderungen beim Belichten und bei verschiedenen Temperaturen: S., F.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-[2.5-dimethyl-anil] $C_{19}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und p-Xylidin in Alkohol (SENIER, CLARKE, *Soc.* **99**, 2084). — Gelbe Krystalle. F: 108,5—109,5° (korr.). Farbänderungen bei verschiedenen Temperaturen: S., CL.

[2-Oxy-3-methoxy-benzal]-p-xylidin, 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-[2.5-dimethyl-anil] $C_{16}H_{17}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd und p-Xylidin in Alkohol (SENIER, SHEPHEARD, CLARKE, *Soc.* **101**, 1957). — Gelbe Prismen (aus Petroläther). F: 105° (korr.). Farbänderungen beim Belichten: S., SH., CL.

[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-p-xylidin, Vanillin-[2.5-dimethyl-anil] $C_{16}H_{17}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln (aus Xylol). F: 103° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 455). Farbänderungen beim Zerreiben, beim Belichten und bei verschiedenen Temperaturen: S., F.

2-Acetamino-p-xylol, Acet-p-xylidid $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 1137).* Gibt in Eisessig-Lösung mit 2 Atomen Brom 5-Brom-2-acetamino-p-xylol (BLANKSMA, *C.* **1913** I, 1108), mit 4 Atomen Brom 3.5-Dibrom-2-acetamino-p-xylol (JAEGER, BLANKSMA, *R.* **25**, 362). Liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,5) 5-Nitro-2-acetamino-p-xylol (NOELTING, WITT, FOREL, *B.* **18**, 2666), mit Salpeterschwefelsäure bei 50° daneben 3-Nitro-2-acetamino-p-xylol (N., THESMAR, *B.* **35**, 640), bei der Nitrierung mit überschüssiger rauchender Salpetersäure 3.5-Dinitro-2-acetamino-p-xylol (SONN, *B.* **49**, 622).

Oxalsäure-anilid-p-xylidid, N-Phenyl-N'-[2.5-dimethyl-phenyl]-oxamid, 2.5-Dimethyl-oxanilid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Xylidin und Oxalsäure-äthylester-anilid bei 180° (SUIDA, *M.* **31**, 595). — Fast farblose mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 196—197°. — Verseifung mit alkoh. Kalilauge: S., *M.* **31**, 597. — Gibt mit Chromschwefelsäure eine violettbraune Färbung.

Oxalsäure-p-toluidid-p-xylidid, N-p-Tolyl-N'-[2.5-dimethyl-phenyl]-oxamid, 2.5.4'-Trimethyl-oxanilid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Oxalsäure-äthylester-p-toluidid und p-Xylidin bei 110—150° (SUIDA, *M.* **31**, 602). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168°. Leicht löslich in siedendem Eisessig und in heißem Benzol, sehr wenig in heißem Alkohol. — Verseifung mit alkoh. Kalilauge: S. — Gibt mit Chromschwefelsäure eine tief blutrote, sofort in Braun übergehende Färbung.

Phthalsäure-di-p-xylidid $C_{24}H_{24}O_2N_2 = C_6H_4[CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus p-Xylidin und Phthalylchlorid in Äther in der Kälte (KUHARA, KOMATSU, *C.* **1911** I, 1510). — Nadeln (aus Alkohol). F: 209—210°. Löslich in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther. — Liefert bei der Einw. von Phosphorpentachlorid 3-[2.5-Dimethyl-phenylimino]-2-[2.5-dimethyl-phenyl]-phthalimidin (Syst. No. 3210).

Oximinoessigsäure-p-xylidid $C_{10}H_{12}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus p-Xylidin, Chloralhydrat und Hydroxylamin in verd. Schwefelsäure (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 239). — F: 151°. — Liefert beim Eintragen in konz. Schwefelsäure bei 60—65° und nachfolgenden Erwärmen auf 70—75° 4.7-Dimethyl-isatin.

Benzolsulfonsäure-p-xylidid $C_{14}H_{15}O_2NS = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 1139).* Monoklin prismatisch (ARMSTRONG, COLGATE, RODD, *C.* **1914** I, 2002; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 80).

5-Brom-2-amino-p-xylol, 4-Brom-2.5-dimethyl-anilin $C_8H_{10}NBr$, s. nebenstehende Formel *(S. 1139).* *B.* Durch Reduktion von 5-Brom-2-nitro-1.4-dimethyl-benzol mit Eisenpulver und Schwefelsäure (BLANKSMA, *C.* **1913** I, 1108). Bildung des Acetyl-Derivates s. im folgenden Artikel.

[Formel: Benzolring mit CH_3 oben, NH_2 rechts, Br links, CH_3 unten]

5-Brom-2-acetamino-p-xylol $C_{10}H_{12}ONBr = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Acet-p-xylidid und 2 Atomen Brom in Eisessig (BLANKSMA, *C.* **1913** I, 1108). Durch Acetylieren von 5-Brom-2-amino-p-xylol (B.). — Krystalle. F: 180°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in Äther und Wasser.

3.5-Dibrom-2-acetamino-p-xylol $C_{10}H_{11}ONBr_2 = (CH_3)_2C_6HBr_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 1140).* *B.* Durch Acetylierung von 3.5-Dibrom-2-amino-p-xylol (BLANKSMA, *C.* **1913** I, 1108). — F: 192°; die abweichende Angabe von JAEGER, BLANKSMA (*R.* **25**, 362) beruht auf einem Irrtum (BL.). — Liefert bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure 3.5-Dibrom-6-nitro-2-acetamino-p-xylol.

5-Nitro-2-amino-p-xylol, 4-Nitro-2.5-dimethyl-anilin $C_8H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 1140).* Gibt mit 2 Atomen Brom in Eisessig 3-Brom-5-nitro-2-amino-p-xylol (BLANKSMA, *C.* **1913** I, 1108). — Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D.R.P. 268488; *C.* **1914** I, 316; *Frdl.* **11**, 422.

[Formel: Benzolring mit CH_3 oben, NH_2 rechts, O_2N links, CH_3 unten]

6 - Nitro - 2 - amino - p - xylol, 3 - Nitro - 2.5 - dimethyl - anilin $C_8H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH_2$ *(S. 1141)*. Liefert mit Brom in Eisessig 3.5-Dibrom-6-nitro-2-amino-p-xylol (BLANKSMA, *C.* **1913** I, 1109).

6-Nitro-2-acetamino-p-xylol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 1141)*. Gibt beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure 3.6-Dinitro-2-acetamino-p-xylol und 5.6-Dinitro-2-acetamino-p-xylol (BLANKSMA, *C.* **1910** II, 1459).

3-Brom-5-nitro-2-amino-p-xylol, 6-Brom-4-nitro-2.5-dimethyl-anilin $C_8H_9O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-2-amino-p-xylol und 2 Atomen Brom in Eisessig (BLANKSMA, *C.* **1913** I, 1108). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 125°.

CH_3; $\cdot NH_2$; $O_2N\cdot$; $\cdot Br$; CH_3

3-Brom-5-nitro-2-acetamino-p-xylol $C_{10}H_{11}O_3N_2Br = (CH_3)_2C_6HBr(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalle. F: 208° (BLANKSMA, *C.* **1913** I, 1108). Leicht löslich in siedendem Alkohol, löslich in Äther.

3.5 - Dibrom - 6 - nitro - 2 - amino - p - xylol, 4.6 - Dibrom - 3 - nitro-2.5-dimethyl-anilin $C_8H_8O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-2-amino-p-xylol und Brom in Eisessig (BLANKSMA, *C.* **1913** I, 1109). Durch Verseifung von 3.5-Dibrom-6-nitro-2-acetamino-p-xylol (B.). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 176°. Leicht löslich in Äther und in siedendem Alkohol.

CH_3; $O_2N\cdot$; $\cdot NH_2$; $Br\cdot$; $\cdot Br$; CH_3

3.5-Dibrom-6-nitro-2-acetamino-p-xylol $C_{10}H_{10}O_3N_2Br_2 = (CH_3)_2C_6Br_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrierung von 3.5-Dibrom-2-acetamino-p-xylol mit Salpeterschwefelsäure (BLANKSMA, *C.* **1913** I, 1109). — Krystalle. F: 256°. Löslich in siedendem Alkohol.

3.5-Dinitro-2-amino-p-xylol, 4.6 - Dinitro - 2.5 - dimethyl - anilin $C_8H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 1141)*. *B.* Durch Erhitzen von 3-Brom-2.6-dinitro-1.4-dimethyl-benzol mit alkoh. Ammoniak auf 180° (FRIES, NOLL, *A.* **389**, 372). Beim Kochen von 3.5-Dinitro-2-acetamino-p-xylol mit alkoh. Schwefelsäure (SONN, *B.* **49**, 622). — F: 206° (F., N.), 202—203° (S.).

CH_3; $\cdot NH_2$; $O_2N\cdot$; $\cdot NO_2$; CH_3

3.5-Dinitro-2-acetamino-p-xylol $C_{10}H_{11}O_5N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrierung von Acet-p-xylidid mit überschüssiger rauchender Salpetersäure unter Kühlung (SONN, *B.* **49**, 622). — Nadeln (aus Alkohol). F: 228°. Löslich in verd. Natronlauge.

3.6-Dinitro-2-amino-p-xylol, 3.6 - Dinitro - 2.5 - dimethyl - anilin $C_8H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung von 3.6-Dinitro-2-acetamino-p-xylol (BLANKSMA, *C.* **1910** II, 1459). — F: 140°. — Liefert beim Diazotieren und nachfolgenden Kochen mit Alkohol 2.5-Dinitro-p-xylol.

CH_3; $O_2N\cdot$; $\cdot NH_2$; $\cdot NO_2$; CH_3

3.6-Dinitro-2-acetamino-p-xylol $C_{10}H_{11}O_5N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben 5.6-Dinitro-2-acetamino-p-xylol beim Nitrieren von 6-Nitro-2-acetamino-p-xylol mit Salpeterschwefelsäure (BLANKSMA, *C.* **1910** II, 1459). — F: 191°.

5.6-Dinitro-2-amino-p-xylol, 3.4 - Dinitro - 2.5 - dimethyl - anilin $C_8H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung von 5.6-Dinitro-2-acetamino-p-xylol (BLANKSMA, *C.* **1910** II, 1459). — F: 172°. — Liefert beim Diazotieren und nachfolgenden Kochen mit Alkohol 2.3-Dinitro-p-xylol.

CH_3; $O_2N\cdot$; $\cdot NH_2$; $O_2N\cdot$; CH_3

5.6- Dinitro- 2- acetamino - p - xylol $C_{10}H_{11}O_5N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben 3.6-Dinitro-2-acetamino-p-xylol beim Nitrieren von 6-Nitro-2-acetamino-p-xylol mit Salpeterschwefelsäure (BLANKSMA, *C.* **1910** II, 1459). — F: 168°.

15. ***1¹-Amino-1.4-dimethyl-benzol, ω-Amino-p-xylol, 4-Methyl-benzylamin, p-Tolubenzylamin*** $C_8H_{11}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 1141)*. *B.* Bei der Reduktion von p-Tolunitril mit Zinn und Salzsäure (DRUCE, *Soc.* **113**, 718). — $C_8H_{11}N + HCl + SnCl_2$. Krystalle. F: 107°. Wird durch Wasser zersetzt.

Dimethyl-[4-methyl-benzyl]-amin $C_{10}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus ω-Chlor-p-xylol und Dimethylamin (TIFFENEAU, FUHRER, *Bl.* [4] **15**, 169). — Kp: 197—198°. — Gibt bei längerem Erhitzen mit Acetanhydrid auf 100° im Rohr N.N-Dimethyl-acetamid und p-Tolubenzylacetat (Ergw. Bd. VI, S. 248).

Trimethyl-[4-methyl-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{18}N\cdot I$. F: 208° (TIFFENEAU, FUHRER, *Bl.* [4] **15**, 169).

Phenyl-[4-methyl-benzyl]-amin, [4-Methyl-benzyl]-anilin $C_{14}H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von [4-Methyl-benzal]-anilin (LAW, *Soc.* **101**, 159). — Nadeln (aus Petroläther). F: 47°. — $C_{14}H_{15}N + HCl$. F: 191°.

o-Tolyl-[4-methyl-benzyl]-amin, [4-Methyl-benzyl]-o-toluidin $C_{15}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von [4-Methyl-benzal]-o-toluidin (LAW, *Soc.* **101**, 162). — Krystalle (aus Petroläther). F: 53°. — $C_{15}H_{17}N + HCl$. Krystalle. F: 168,5°.

m-Tolyl-[4-methyl-benzyl]-amin, [4-Methyl-benzyl]-m-toluidin $C_{15}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von [4-Methyl-benzal]-m-toluidin (LAW, *Soc.* **101**, 162). — Gelbliches Öl. Kp_{760}: 325—327°. — $C_{15}H_{17}N + HCl$. F: 181—182°.

p-Tolyl-[4-methyl-benzyl]-amin, [4-Methyl-benzyl]-p-toluidin $C_{15}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der elektrolytischen Reduktion von [4-Methyl-benzal]-p-toluidin (LAW, *Soc.* **101**, 163). — Gelbliche Krystalle. F: 60° bis 61°. — $C_{15}H_{17}N + HCl$. F: 165°.

4. Amine $C_9H_{13}N$.

1. ***2-Amino-1-propyl-benzol, 2-Propyl-anilin, α-[2-Amino-phenyl]-propan*** $C_9H_{13}N = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ *(S. 1142)*. *B.* Durch Erhitzen von Benzoesäure-[2-propyl-anilid] mit der 3fachen Menge konz. Salzsäure auf 150° (v. BRAUN, RAWICZ, *B.* **49**, 803). — Kp_{15}: 116°. — Liefert beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure 5-Nitro-2-propyl-anilin.

2-Dimethylamino-1-propyl-benzol, N.N-Dimethyl-2-propyl-anilin $C_{11}H_{17}N = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben Dimethyl-[β-phenyl-isopropyl]-amin und anderen Produkten bei der Reduktion von 1.2-Dimethyl-indolin-chlormethylat mit $5^0/_0$igem Natriumamalgam auf dem Wasserbad (v. BRAUN, HEIDER, NEUMANN, *B.* **49**, 2616). — Anilinähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{17}: 104—105°. — $2C_{11}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotes Pulver (aus Wasser). Schwärzt sich bei 140°. F: 146°. Schwer löslich in heißem Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 150°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Ein von EMDE (*A.* **391**, 88; *C.* **1910** II, 1478) als N.N-Dimethyl-2-propyl-anilin aufgefaßtes Produkt ist nach v. BRAUN, AUST (*B.* **49**, 501) ein Gemisch von Kairolin und Dimethyl-[γ-phenyl-propyl]-amin.

Trimethyl-[2-propyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}ON = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus N.N-Dimethyl-2-propyl-anilin und Methyljodid bei Zimmertemperatur sehr langsam (v. BRAUN, HEIDER, NEUMANN, *B.* **49**, 2617). — Jodid. F: 148°.

2-Benzamino-1-propyl-benzol, Benzoesäure-[2-propyl-anilid] $C_{16}H_{17}ON = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 1142)*. *B.* Durch Reduktion von 2-Benzamino-1-[γ-jod-propyl]-benzol in konz. Salzsäure + Eisessig mit Zinkstaub bei 0° (v. BRAUN, RAWICZ, *B.* **49**, 803).

N-Phenyl-N'-[2-propyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Propyl-anilin und Phenylsenföl (v. BRAUN, RAWICZ, *B.* **49**, 803). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 120°. Färbt sich an der Luft rosa.

N.N'-Bis-[2-propyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{19}H_{24}N_2S = [C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH]_2CS$. *B.* Durch Schütteln von 2 Mol 2-Propyl-anilin und 1 Mol Schwefelkohlenstoff mit ca. 1 Mol $3^0/_0$iger Wasserstoffperoxyd-Lösung (v. BRAUN, RAWICZ, *B.* **49**, 804). — F: 129°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

2-Amino-1-[γ-chlor-propyl]-benzol, 2-[γ-Chlor-propyl]-anilin $C_9H_{12}NCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ *(S. 1143)*. Liefert beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure bei 0° 5-Nitro-2-[γ-chlor-propyl]-anilin (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3175). Bei Einw. von Phenylsenföl entsteht 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin-N-thiocarbonsäure-anilid (v. B., DEUTSCH, *B.* **45**, 2511). — Hydrochlorid. Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol (v. B., STEINDORFF, *B.* **38**, 852). Reizt die Nasenschleimhäute.

2-Benzamino-1-[γ-chlor-propyl]-benzol $C_{16}H_{16}ONCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 1143)*. Einw. von Aluminiumchlorid in Ligroin oder Schwefelkohlenstoff: v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 1269.

5-Chlor-2-amino-1-[γ-chlor-propyl]-benzol, 4-Chlor-2-[γ-chlor-propyl]-anilin $C_9H_{11}NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei längerem Erhitzen des Benzoylderivats (s. u.) mit der 5fachen Menge konz. Salzsäure im Einschlußrohr auf 125° (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3173). — Fast geruchloses Öl. —

[Formel: $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ / $\cdot NH_2$ / $Cl \cdot$ am Benzolring]

Geht bei gelindem Erwärmen in 6-Chlor-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-hydrochlorid über. — $C_9H_{11}NCl_2 + HCl$. F: 170°. — $2C_9H_{11}NCl_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelb. F: 181—182°. — Pikrat $C_9H_{11}NCl_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 143°.

5-Chlor-2-benzamino-1-[γ-chlor-propyl]-benzol $C_{16}H_{15}ONCl_2 = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 6-Chlor-1-benzoyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit 1 Mol Phosphorpentachlorid anfangs auf 120°, später auf 140° (v. Braun, Grabowski, Rawicz, *B.* **46**, 3172). — Krystalle (aus 90%igem Alkohol). F: 108°.

2-Benzamino-1-[γ-jod-propyl]-benzol $C_{16}H_{16}ONI = CH_2I\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 1143)*. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in konz. Salzsäure + Eisessig bei 0° 2-Benzamino-1-propyl-benzol (v. Braun, Rawicz, *B.* **49**, 803). Einw. von Dimethylamin: v. Braun, *B.* **43**, 2875.

4-Nitro-2-amino-1-propyl-benzol, 5-Nitro-2-propyl-anilin $C_9H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Nitrieren von 2-Propyl-anilin mit Salpeterschwefelsäure (v. Braun, Rawicz, *B.* **49**, 804). — Orangerote Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 72°.

[Formel: Benzolring mit $CH_2\cdot C_2H_5$, $\cdot NH_2$, NO_2]

4-Nitro-2-amino-1-[β-chlor-propyl]-benzol, 5-Nitro-2-[β-chlor-propyl]-anilin $C_9H_{11}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen des Benzoylderivats (s. u.) mit Salzsäure auf 120° (v. Braun, Grabowski, Rawicz, *B.* **46**, 3182). — Gelbrote Krystalle. F: 84°.

[Formel: Benzolring mit $CH_2\cdot CHCl\cdot CH_3$, $\cdot NH_2$, NO_2]

4-Nitro-2-benzamino-1-[β-chlor-propyl]-benzol $C_{16}H_{15}O_3N_2Cl = CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Nitro-2-methyl-1-benzoyl-indolin mit 1 Mol Phosphorpentachlorid anfangs auf 120°, später auf 140° (v. Braun, Grabowski, Rawicz, *B.* **46**, 3181). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150°. — Liefert bei längerem Behandeln mit einer 33%igen Lösung von Dimethylamin bei 100° hauptsächlich 4-Nitro-1²-dimethylamino-2-benzamino-1-propyl-benzol und weniger 6-Nitro-2-methyl-1-benzoyl-indolin; bei Verwendung von Piperidin anstatt Dimethylamin unter sonst gleichen Bedingungen ist das Indol-Derivat Hauptprodukt, außerdem entsteht 4-Nitro-2-benzamino-1²-piperidino-1-propyl-benzol.

4-Nitro-2-amino-1-[γ-chlor-propyl]-benzol, 5-Nitro-2-[γ-chlor-propyl]-anilin $C_9H_{11}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Nitrieren von 2-[γ-Chlor-propyl]-anilin-hydrochlorid mit Salpeterschwefelsäure bei 0° (v. Braun, Grabowski, Rawicz, *B.* **46**, 3175). Durch Erhitzen des N-Benzoylderivats (s. u.) mit Salzsäure im Einschlußrohr auf 120° (v. B., G., R.). — Rote Krystalle (aus Äther). F: 76°. — Geht bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad, besonders in Gegenwart von Alkali, in 7-Nitro-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin über. Einw. von Benzoylchlorid in alkal. Lösung bei Zimmertemperatur: v. B., G., R. — $C_9H_{11}O_2N_2Cl + HCl$. F: 217°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — Chloroplatinat. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

[Formel: Benzolring mit $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$, $\cdot NH_2$, NO_2]

4-Nitro-2-benzamino-1-[γ-chlor-propyl]-benzol $C_{16}H_{15}O_3N_2Cl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 7-Nitro-1-benzoyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit 1 Mol Phosphorpentachlorid, anfangs auf 120°, später auf 140° (v. Braun, Grabowski, Rawicz, *B.* **46**, 3174). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166—167°. — Liefert bei Einw. von Alkali 7-Nitro-1-benzoyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin. Setzt sich beim Erwärmen mit einer 33%igen alkoholischen Lösung von Dimethylamin auf 100° hauptsächlich zu 4-Nitro-1³-dimethylamino-2-benzamino-1-propyl-benzol um.

5-Chlor-4-nitro-2-amino-1-[γ-chlor-propyl]-benzol, 4-Chlor-5-nitro-2-[γ-chlor-propyl]-anilin $C_9H_{10}O_2N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen des N-Benzoylderivats (s. u.) mit Salzsäure im Einschlußrohr auf 120—125° (v. Braun, Grabowski, Rawicz, *B.* **46**, 3177). — Gelb. F: 90°. — Hydrochlorid. F: 150° bis 151°. Hydrolysiert sich an feuchter Luft unter Gelbfärbung.

[Formel: Benzolring mit $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$, $\cdot NH_2$, $Cl\cdot$, NO_2]

5-Chlor-4-nitro-2-benzamino-1-[γ-chlor-propyl]-benzol $C_{16}H_{14}O_3N_2Cl_2 = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Chlor-7-nitro-1-benzoyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit 1 Mol Phosphorpentachlorid, anfangs auf 120°, später auf 140° (v. Braun, Grabowski, Rawicz, *B.* **46**, 3177). — F: 173—174°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

2. ***4-Amino-1-propyl-benzol, 4-Propyl-anilin, α-[4-Amino-phenyl]-propan*** $C_9H_{13}N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

4-Dimethylamino-1-propyl-benzol, N.N-Dimethyl-4-propyl-anilin $C_{11}H_{17}N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 1143)*. *B.* {Aus N.N-Dimethyl-4-brom-anilin .... (Claus, Howitz, *B.* **17**, 1327)}; vgl. v. Braun, Kruber, *B.* **46**, 3466).

4-Amino-1-[γ-chlor-propyl]-benzol, 4-[γ-Chlor-propyl]-anilin $C_9H_{12}NCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-1-[γ-chlor-propyl]-benzol mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2510). — Braunes, campherartig riechendes Öl. Ist in kleinen Mengen im Vakuum ziemlich unzersetzt destillierbar. Kp_{10}: 140—158°. — Bei Zimmertemperatur ziemlich haltbar. Verhalten beim Erwärmen auf dem Wasserbad: v. B., D. Einw. wäßr. Alkalien: v. B., D. — $C_9H_{12}NCl + HCl$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 174°. Greift die Nasenschleimhäute wenig an. — $2C_9H_{12}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Masse. F: 166°. Zersetzt sich bei Einw. von kaltem Wasser.

4-Benzamino-1-[γ-chlor-propyl]-benzol $C_{16}H_{16}ONCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. F: 118°. Löslich in Alkohol (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2511). — Gibt beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Benzol ein öliges Produkt, das beim Verseifen mit Salzsäure bei 150° hauptsächlich α-Phenyl-γ-[4-amino-phenyl]-propan und wenig 5-Amino-hydrinden liefert (v. B., D., KOSCIELSKI, *B.* **46**, 1517).

N-Phenyl-N'-[4-(γ-chlor-propyl)-phenyl]-thioharnstoff $C_{16}H_{17}N_2SCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-[γ-Chlor-propyl]-anilin durch Einw. von Phenylsenföl (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2511). — Krystalle (aus Alkohol + Ligroin). F: 125—126°.

3. ***1¹-Amino-1-propyl-benzol, α-Amino-α-phenyl-propan, α-Phenyl-propylamin*** $C_9H_{13}N = C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot C_2H_5$ *(S. 1144)*. *B.* In geringer Menge bei Einw. von Wasserstoff auf Propiophenonoxim in Gegenwart von Nickel bei 270° (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] **9**, 465).

Bis-[α-phenyl-propyl]-amin, α.α'-Diphenyl-dipropylamin $C_{18}H_{23}N = [C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)]_2NH$ *(S. 1145)*. *B.* In geringer Menge bei Einw. von Wasserstoff auf Propiophenonoxim in Gegenwart von Nickel bei 270° (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] **9**, 465). — Kp: 310—315°.

4. ***1²-Amino-1-propyl-benzol, β-Amino-α-phenyl-propan, β-Phenyl-isopropylamin*** $C_9H_{13}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$.

Methyl-[β-phenyl-isopropyl]-amin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$. In saurer Lösung rechtsdrehende Form. *B.* Durch Reduktion von linksdrehendem α-Brom-β-methylamino-α-phenyl-propan-hydrobromid mit verkupfertem Zink und verd. Salzsäure (SCHMIDT, *Ar.* **252**, 120). — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Blättchen oder Tafeln (aus Aceton). F: 172° (SCH., *Ar.* **252**, 121; **253**, 52). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. $[\alpha]_D^{17,5}$: +17,8° (in Wasser; c = 1,1). Bleibt bei längerem Erhitzen mit der 10fachen Menge 25%/oiger Salzsäure im Einschlußrohr auf 100° unverändert. — $C_{10}H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Rotgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 126°. Schwer löslich in Wasser. — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 208—209°. Schwer löslich in Wasser.

Dimethyl-[β-phenyl-isopropyl]-amin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben N.N-Dimethyl-2-propyl-anilin und anderen Produkten bei der Reduktion von 1.2-Dimethyl-indolin-chlormethylat mit 5%/oigem Natriumamalgam auf dem Wasserbad (v. BRAUN, HEIDER, NEUMANN, *B.* **49**, 2616). — Wurde in Form des Jodmethylats isoliert.

Trimethyl-[β-phenyl-isopropyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Dimethyl-[β-phenyl-isopropyl]-amin und Methyljodid (v. BRAUN, HEIDER, NEUMANN, *B.* **49**, 2618). — Die aus dem Jodid durch Behandeln mit Silberoxyd erhaltene Base zerfällt bei der Destillation in Propenylbenzol und Trimethylamin. — Jodid $C_{12}H_{20}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 228°.

α-Brom-β-methylamino-α-phenyl-propan $C_{10}H_{14}NBr = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$. In saurer Lösung linksdrehende Form. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Behandeln von l-Ephedrin-hydrochlorid (Syst. No. 1855) oder d-Pseudoephedrin-hydrochlorid (Syst. No. 1855) mit Phosphorpentabromid auf dem Wasserbad (SCHMIDT, *Ar.* **252**, 111, 114). — $C_{10}H_{14}NBr + HBr$. Blättchen oder Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 174,5° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. $[\alpha]_D^{18}$: —92,79° (in absol. Alkohol; c = 1,9). Die frisch bereitete wäßr. Lösung zeigt $[\alpha]_D^{18}$: —92,54° (c = 1,3), die Drehung nimmt allmählich ab; nach längerem Aufbewahren wird die wäßr. Lösung infolge Bildung von d-Pseudoephedrin rechtsdrehend. Die Umsetzung zu d-Pseudoephedrin tritt rascher ein beim Behandeln von α-Brom-β-methylamino-α-phenyl-propan-hydrobromid mit Silbernitrat-Lösung, am besten unter Erwärmen auf dem Wasserbad. Liefert bei der Reduktion mit verkupfertem Zink und verd. Salzsäure rechtsdrehendes Methyl-[β-phenyl-isopropyl]-amin-hydrochlorid und wenig Propylbenzol (SCH., *Ar.* **252**, 120). Geht beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid in das rechtsdrehende Acetylderivat (S. 494) über (SCH., *Ar.* **252**, 118). — $C_{10}H_{14}NBr + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen. Schmilzt bei 138—139° zu einer tiefroten Flüssigkeit. Schwer löslich in Wasser. Leicht zersetzlich. — $2C_{10}H_{14}NBr + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Blättchen. F: 188—189° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. Wird durch heißes Wasser zersetzt.

α-Brom-β-acetylmethylamino-α-phenyl-propan $C_{12}H_{16}ONBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Kochen von linksdrehendem α-Brom-β-methylamino-α-phenyl-propan-hydrobromid mit überschüssigem Acetanhydrid (SCHMIDT, *Ar.* **252**, 118). — Krystalle. F: 175°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. $[\alpha]_D^{18}$: +80,0° (in Wasser; c = 1,6). — Geht beim Erwärmen mit Silbernitrat-Lösung in N-Acetyl-[d-pseudoephedrin] über.

5. ***1³-Amino-1-propyl-benzol, γ-Amino-α-phenyl-propan, γ-Phenyl-propylamin*** $C_9H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 1145)*. *B.* Durch Reduktion von Hydrozimtsäurenitril mit Natrium in Alkohol (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2192). — D_4^{25}: 0,9760 (DUNSTAN, HILDITCH, THOLE, *Soc.* **103**, 141). Viscosität bei 25°: 0,03570 g/cmsec (D., H., TH.). — Einw. von Methylal in salzsaurer Lösung: v. BRAUN, BARTSCH, *B.* **45**, 3389. — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28.

Methyl-[γ-phenyl-propyl]-amin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 1146)*. *B.* Durch längeres Erhitzen von Methyl-[γ-phenyl-propyl]-cyanamid mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170° (v. BRAUN, *B.* **43**, 3216). In geringer Menge bei Einw. von Methylamin auf [γ-Chlor-propyl]-benzol oder [γ-Brom-propyl]-benzol (v. B.). — Fast geruchloses Öl. Kp_{17}: 110° (v. B.); Kp_{30}: 116° (v. B., AUST, *B.* **49**, 507). — Liefert eine ölige Benzoylverbindung, die sich beim Schmelzen mit Phosphorpentachlorid und folgender Destillation im Vakuum zu [γ-Chlor-propyl]-benzol und Benzonitril umsetzt (v. B., AU., *B.* **49**, 507). — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Blättchen (aus Wasser). F: 188° (v. B.; v. B., AU.).

Dimethyl-[γ-phenyl-propyl]-amin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 1146)*. *B.* Zur Bildung aus Trimethyl-[γ-phenyl-propyl]-ammoniumhydroxyd durch Destillation vgl. v. BRAUN, *A.* **382**, 47. Beim Behandeln einer wäßr. Lösung von 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-chlormethylat mit überschüssigem 5%igem Natriumamalgam; das entsprechende Jodmethylat reagiert analog, aber erheblich langsamer (v. BRAUN, AUST, *B.* **49**, 504; vgl. auch EMDE, *A.* **391**, 93; *C.* **1910** II, 1478). Durch Erhitzen von [γ-Chlor-propyl]-benzol oder [γ-Brom-propyl]-benzol mit Dimethylamin in Alkohol im Einschlußrohr auf dem Wasserbad (v. B., *B.* **43**, 3215) oder in Benzol auf 150° (TIFFENEAU, FUHRER, *Bl.* [4] **15**, 173). — Besitzt schwachen, an aliphatische Amine erinnernden Geruch (v. B., AU.). Kp_{760}: 222—224°; Kp_{26}: 117—118° (T., F.); Kp_{14}: 99° (v. B., AU.). — Liefert bei vorsichtigem Nitrieren hauptsächlich Dimethyl-[γ-(4-nitro-phenyl)-propyl]-amin (v. B., DEUTSCH, *B.* **45**, 2514). Einw. von Acetanhydrid bei 220—230°: T., F. Gibt beim Behandeln mit Bromcyan in Äther Methyl-[γ-phenyl-propyl]-cyanamid und Trimethyl-[γ-phenyl-propyl]-ammoniumbromid (v. B., *B.* **43**, 3215). — $C_{11}H_{17}N + HCl$. F: 146° (T., F.). — Chloraurat. Blutroter, öliger Niederschlag; zersetzt sich beim Erwärmen oder Aufbewahren (EMDE, *A.* **391**, 94). — $2C_{11}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellorangefarbene Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 152° (E.).

Trimethyl-[γ-phenyl-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ *(S. 1146)*. *B.* Das Bromid entsteht aus Trimethylamin und [γ-Brom-propyl]-benzol (v. BRAUN, *A.* **382**, 47) sowie bei der Einw. von Bromcyan auf Dimethyl-[γ-phenyl-propyl]-amin (v. B., *B.* **43**, 3216). — {Die .... freie Base zerfällt bei der Destillation in α-Phenyl-α-propylen und .... Dimethyl-[γ-phenyl-propyl]-amin ....} (SENFTER, TAFEL, *B.* **27**, 2312; vgl. v. B., *A.* **382**, 47). — Bromid $C_{12}H_{20}N \cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 143° (v. B., *B.* **43**, 3216). — Jodid $C_{12}H_{20}N \cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 179° (EMDE, *A.* **391**, 94; vgl. v. B., AUST, *B.* **49**, 501), 178° (v. B., AU., *B.* **49**, 506; TIFFENEAU, FUHRER, *Bl.* [4] **15**, 173). — $C_{12}H_{20}N \cdot Cl + AuCl_3$. Hellgoldgelbe Blättchen (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). F: 179°. Sehr leicht löslich in salzsäurehaltigem Alkohol. 1 Tl. löst sich in ca. 200 Tln. kaltem Wasser (E.; vgl. v. B., AU.). — $2C_{12}H_{20}N \cdot Cl + PtCl_4$. Rote Nadeln (aus Wasser). F: 205—209° (je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens) (v. B., *B.* **43**, 3216); F: 223° (Zers.), sintert von 220° an (E.; vgl. v. B., AU.). 1 Tl. löst sich in 100 Tln. kaltem Wasser, leichter löslich in heißem Wasser (E.).

Äthyl-[γ-phenyl-propyl]-amin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ *(S. 1146)*. *B.* Durch Behandeln von Äthyl-[γ-phenyl-propyl]-cyanamid mit Salzsäure im Einschlußrohr bei 160—170° (v. BRAUN, *B.* **43**, 3218). Entsteht aus [γ-Brom-propyl]-benzol bei Einw. von Äthylamin in schlechter Ausbeute und unreiner Form (v. B.). — Öl von schwachem Geruch. Kp_{16}: 118°.

Diäthyl-[γ-phenyl-propyl]-amin $C_{13}H_{21}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol Diäthylamin mit 1 Mol [γ-Brom-propyl]-benzol im Einschlußrohr auf 100° (v. BRAUN, *B.* **43**, 3217). — Fast geruchloses Öl. Kp_{22}: 137—139°. — Gibt beim Behandeln mit Bromcyan hauptsächlich Äthyl-[γ-phenyl-propyl]-cyanamid, außerdem Diäthylcyanamid und [γ-Brom-propyl]-benzol.

Propyl-[γ-phenyl-propyl]-amin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Verseifen von Propyl-[γ-phenyl-propyl]-cyanamid mit Salzsäure im Einschlußrohr

(v. BRAUN, B. **43**, 3219). — Öl. Kp_{17}: 134°. — Pikrat $C_{12}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 97°.

Methyl-propyl-[γ-phenyl-propyl]-amin $C_{13}H_{21}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von 5%igem Natriumamalgam auf eine konzentrierte wäßrige Lösung von N-Methyl-N-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolinium-chlorid (v. BRAUN, AUST, *B.* **49**, 507). — Bläulich fluorescierendes, fast geruchloses Öl. Kp_{14}: 117—118°.

Dimethyl-propyl-[γ-phenyl-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{14}H_{25}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf Methyl-propyl-[γ-phenyl-propyl]-amin oder langsamer aus Propyljodid und Dimethyl-[γ-phenyl-propyl]-amin (v. BRAUN, AUST, *B.* **49**, 508). — Jodid $C_{14}H_{24}N \cdot I$. Krystalle. F: 76°. Leicht löslich in Alkohol. — $2C_{14}H_{24}N \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 173—174°. Leicht löslich in heißem Wasser.

Dipropyl-[γ-phenyl-propyl]-amin $C_{15}H_{25}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch längeres Erwärmen von [γ-Brom-propyl]-benzol mit überschüssigem Dipropylamin (v. BRAUN, *B.* **43**, 3218). — Fast geruchloses Öl. Kp_{17}: 158—160°. — Gibt bei Einw. von Bromcyan Propylbromid, [γ-Brom-propyl]-benzol, Dipropylcyanamid und hauptsächlich Propyl-[γ-phenyl-propyl]-cyanamid. — $2C_{15}H_{25}N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle. F: 91° bis 93°.

Dimethyl-bis-[γ-phenyl-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{20}H_{29}ON = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht bei Einw. von Dimethylamin auf [γ-Brom-propyl]-benzol (v. BRAUN, *B.* **43**, 3215). — Chlorid $C_{20}H_{28}N \cdot Cl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 88°.

[γ-Phenyl-propyl]-thioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus γ-Phenyl-propylsenföl durch Einw. von Ammoniak (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2193). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 111°.

N-Phenyl-N'-[γ-phenyl-propyl]-thioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 1146)*. *B.* Aus γ-Phenyl-propylsenföl und Anilin (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2193). — F: 77°[1]).

N.N'-Bis-[γ-phenyl-propyl]-thioharnstoff $C_{19}H_{24}N_2S = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH]_2CS$. *B.* Aus γ-Phenyl-propylsenföl und γ-Phenyl-propylamin (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2193). — Krystalle. F: 100°.

[γ-Phenyl-propyl]-dithiocarbamidsäure $C_{10}H_{13}NS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS_2H$ *(S. 1146)*. — γ-Phenyl-propylamin-Salz $C_{10}H_{13}NS_2 + C_9H_{13}N$. Liefert bei der Oxydation mit Jod in Alkohol unter Kühlung N.N'-Bis-[γ-phenyl-propyl]-thiuramdisulfid (s. u.) (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2192).

Bis-[(γ-phenyl-propyl)-thiocarbaminyl]-disulfid, N.N'-Bis-[γ-phenyl-propyl]-thiuramdisulfid $C_{20}H_{24}N_2S_4 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot S-]_2$. *B.* Durch Oxydation des γ-Phenyl-propylamin-Salzes der [γ-Phenyl-propyl]-dithiocarbamidsäure mit Jod in Alkohol unter Kühlung (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2192). — Blättchen (aus Äther + Petroläther). F: 62°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren im Verlauf einiger Wochen. — Liefert bei aufeinanderfolgendem Behandeln mit Natriumäthylat und Jod in Alkohol γ-Phenyl-propylsenföl.

N-Methyl-N-[γ-phenyl-propyl]-harnstoff $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Methyl-[γ-phenyl-propyl]-amin und Kaliumcyanat (v. BRAUN, *B.* **43**, 3217). Durch vorsichtiges Verseifen von Methyl-[γ-phenyl-propyl]-cyanamid (v. B.). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 101°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln.

Methyl-[γ-phenyl-propyl]-cyanamid $C_{11}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CN$. *B.* Bei Einw. von Bromcyan auf Dimethyl-[γ-phenyl-propyl]-amin in Äther (v. BRAUN, *B.* **43**, 3216). — Schwach riechendes Öl. Kp_{17}: 187—189°. — Gibt bei längerem Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 170° Methyl-[γ-phenyl-propyl]-amin. Bei vorsichtigem Verseifen wird N-Methyl-N-[γ-phenyl-propyl]-harnstoff erhalten.

Äthyl-[γ-phenyl-propyl]-cyanamid $C_{12}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot CN$. *B.* Als Hauptprodukt bei Einw. von Bromcyan auf Diäthyl-[γ-phenyl-propyl]-amin (v. BRAUN, *B.* **43**, 3217). — Kp_{14}: 191—192°. — Wird durch Salzsäure bei 160—170° zu Äthyl-[γ-phenyl-propyl]-amin verseift.

Propyl-[γ-phenyl-propyl]-cyanamid $C_{13}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CN) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Als Hauptprodukt bei Einw. von Bromcyan auf Dipropyl-[γ-phenyl-propyl]-amin in Äther (v. BRAUN, *B.* **43**, 3219). — Kp_{16}: 200°. — Gibt beim Verseifen mit Salzsäure im Einschlußrohr Propyl-[γ-phenyl-propyl]-amin.

[1]) Vgl. jedoch die abweichenden Schmelzpunkte im *Hptw.*

γ-Phenyl-propylsenföl $C_{10}H_{11}NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CS$. *B.* Aus N.N'-Bis-[γ-phenyl-propyl]-thiuramdisulfid (S. 495) durch aufeinanderfolgende Einw. von je 1 Mol Natriumäthylat und Jod in Alkohol in der Kälte (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2192). — Flüssigkeit von rettichähnlichem Geruch. Kp_{12}: 156—160° (geringe Zers.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Dimethyl-[γ-(4-nitro-phenyl)-propyl]-amin $C_{11}H_{16}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei vorsichtigem Nitrieren von Dimethyl-[γ-phenyl-propyl]-amin (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2514). Durch Erwärmen von 1³-Chlor-4-nitro-1-propyl-benzol mit überschüssigem Dimethylamin in Alkohol im Einschlußrohr auf 100° (v. B., D.). — Gelbe, schwach basisch riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 168—170°; Kp_{22}: 188—191°. Ist mit Wasser nicht mischbar. — Verhalten bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure: v. B., D. Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 4-Amino-1³-dimethylamino-1-propyl-benzol. — Pikrat $C_{11}H_{16}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Schwer löslich in Alkohol.

Trimethyl-[γ-(4-nitro-phenyl)-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{20}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Dimethyl-[γ-(4-nitro-phenyl)-propyl]-amin und Methyljodid (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2515). — Jodid $C_{12}H_{19}O_2N_2\cdot I$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol + Äther).

6. ***2-Amino-1-isopropyl-benzol, 2-Amino-cumol, 2-Isopropyl-anilin, β-[2-Amino-phenyl]-propan*** $C_9H_{13}N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

2-Dimethylamino-1-isopropyl-benzol, N.N-Dimethyl-2-isopropyl-anilin $C_{11}H_{17}N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (?). *B.* In geringer Menge neben 1²-Dimethylamino-1-isopropyl-benzol bei Einw. von Natriumamalgam auf die wäßr. Lösung des Chlormethylats des 1.3-Dimethyl-indolins (v. BRAUN, HEIDER, NEUMANN, *B.* **49**, 2618). — Anilinähnlich riechendes Öl. — Pikrat $C_{11}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 139° (nach vorherigem Erweichen).

1²-Chlor-2-benzamino-1-isopropyl-benzol, Benzoesäure-[2-(β-chlor-isopropyl)-anilid] $C_{16}H_{16}ONCl = CH_2Cl\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Methyl-1-benzoyl-indolin mit 1 Mol Phosphorpentachlorid auf 115—120° (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **45**, 1265). — Nadeln (aus Aceton + Ligroin). F: 133°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther. — Liefert beim Verseifen mit Salzsäure bei 115—120°, Diazotieren des erhaltenen 2-[β-Chlor-isopropyl]-anilin-hydrochlorids und Reduzieren der Diazoniumverbindung mit alkal. Zinnchlorür-Lösung [β-Chlor-isopropyl]-benzol (v. B., GRABOWSKI, K., *B.* **46**, 1281).

1²-Chlor-4-nitro-2-benzamino-1-isopropyl-benzol, Benzoesäure-[5-nitro-2-(β-chlor-isopropyl)-anilid] $C_{16}H_{15}O_3N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 6-Nitro-3-methyl-1-benzoyl-indolin mit 1 Mol Phosphorpentachlorid auf 120—140° (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3180). — Nadeln (aus Alkohol + Petroläther). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 125° 6-Nitro-3-methyl-indolin-hydrochlorid.

$CH(CH_3)\cdot CH_2Cl$
$\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$
NO_2

7. ***1¹-Amino-1-isopropyl-benzol, 1¹-Amino-cumol, β-Amino-β-phenyl-propan, α-Phenyl-isopropylamin*** $C_9H_{13}N = C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von β-Nitro-β-phenyl-propan mit Zinkstaub und Essigsäure in Alkohol, in besserer Ausbeute bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure bei Gegenwart von wenig Alkohol (KONOWALOW, Ж. **26**, 72; *C.* **1894** II, 33). *B.* Aus α-Phenyl-isobuttersäureamid bei Einw. von Brom in alkal. Lösung (BRANDER, *R.* **37**, 68). Durch Aufbewahren von 1¹-Chlor-1-isopropyl-benzol mit flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur (B.). — Kp_{763}: 196—197° (B.); $Kp_{754,5}$: 194—195,5° (K.). D_0^0: 0,9560; D_0^{20}: 0,9424 (K.). n_D^{25}: 1,5181 (K.). — Einw. von Schwefelkohlenstoff in Benzol: BRANDER, *R.* **37**, 84. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 235,5°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther (K.). — $C_9H_{13}N + HNO_2$. F: 98—99° (Zers.; bei langsamem Erhitzen). Färbt sich etwas unterhalb des Schmelzpunktes gelb. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther (B., *R.* **37**, 73). — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (K.).

β-Benzamino-β-phenyl-propan, N-[α-Phenyl-isopropyl]-benzamid $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Phenyl-isopropylamin und Benzoylchlorid in absol. Äther (BRANDER, *R.* **37**, 77). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159°. Sehr wenig löslich in Äther.

N.N'-Bis-[α-phenyl-isopropyl]-oxamid $C_{20}H_{24}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot CO-]_2$. *B.* Aus α-Phenyl-isopropylamin durch Einw. von Oxalylchlorid oder (in geringerer Menge) beim Erhitzen mit 2 Mol Oxalsäurediäthylester auf 130—140° (BRANDER, *R.* **37**, 79, 81). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 131°. Sehr wenig löslich in Wasser, etwas leichter in Äther.

[α-Phenyl-isopropyl]-urethan $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf α-Phenyl-isopropylamin in Äther (BRANDER, *R.* **37**, 88). — Schwach riechende Nadeln (aus Petroläther). F: 52°. Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol. — Liefert bei längerem Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 180—185° hauptsächlich α-Phenyl-isopropylamin, wenig Urethan und Harnstoff und sehr wenig [α-Phenyl-isopropyl]-harnstoff.

[α-Phenyl-isopropyl]-harnstoff $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Neben anderen Produkten in sehr geringer Menge beim Erhitzen von [α-Phenyl-isopropyl]-urethan mit alkoh. Ammoniak auf 180—185° (BRANDER, *R.* **37**, 90). Durch Erhitzen von α-Phenyl-isopropylamin-hydrochlorid mit Kaliumcyanat-Lösung (B., *R.* **37**, 83). — Krystalle (aus Alkohol). F: 191° (Zers.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser, etwas leichter in Alkohol.

8. ***1^2-Amino-1-isopropyl-benzol, 1^2-Amino-cumol, α-Amino-β-phenyl-propan, β-Phenyl-propylamin*** $C_9H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 1149)*. *B.* Durch Erhitzen von β-Methyl-hydrozimtsäureamid mit Brom und Kalilauge (v. BRAUN, GRABOWSKI, KIRSCHBAUM, *B.* **46**, 1280). — Kp_{21}: 104°. Zieht an der Luft Wasser und Kohlensäure an. — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 229° (Zers.). Schwer löslich in Wasser.

1^2-Dimethylamino-1-isopropyl-benzol, 1^2-Dimethylamino-cumol $C_{11}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben wenig 2-Dimethylamino-1-isopropyl-benzol (?) bei der Einw. von Natriumamalgam auf die wäßr. Lösung des Chlormethylats des 1.3-Dimethyl-indolins (v. BRAUN, HEIDER, NEUMANN, *B.* **49**, 2618). — Wurde als Jodmethylat isoliert.

Trimethyl-[β-phenyl-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. Das Jodid entsteht aus 1^2-Dimethylamino-1-isopropyl-benzol und Methyljodid (v. BRAUN, HEIDER, NEUMANN, *B.* **49**, 2619). — Die aus dem Jodid mit Silberoxyd gewonnene freie Base zerfällt bei der Destillation in Trimethylamin und β-Phenyl-propylen. — Jodid $C_{12}H_{20}N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 158°.

α-Benzamino-β-phenyl-propan, N-[β-Phenyl-propyl]-benzamid $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Amino-β-phenyl-propan und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. BRAUN, GRABOWSKI, KIRSCHBAUM, *B.* **46**, 1281). — Krystalle (aus Alkohol). F: 85°. — Liefert beim Zusammenschmelzen mit Phosphorpentachlorid und nachfolgenden Destillieren [β-Chlor-isopropyl]-benzol.

9. ***4-Amino-1-methyl-2-äthyl-benzol, 4-Methyl-3-äthyl-anilin*** $C_9H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von ω-Chlor-5-acetamino-2-methyl-acetophenon mit Zinkamalgam und Salzsäure (HILL, GRAF, *Am. Soc.* **37**, 1845). — Die freie Base ist unbeständig. — $2C_9H_{13}N + H_2SO_4$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 178°. Löslich in Alkohol und Äther.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), C_2H_5 (rechts), NH_2 (unten)]

10. ***2^2-Amino-1-methyl-2-äthyl-benzol, β-o-Tolyl-äthylamin*** $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 1149)*. Kp_{753}: 227° (korr.) (EMDE, *A.* **391**, 105). Leicht löslich in Wasser. Zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an unter Bildung des β-o-Tolyl-äthylamin-Salzes der N-[β-o-Tolyl-äthyl]-carbamidsäure. — $C_9H_{13}N + HCl$. Schuppen mit $3H_2O$ (aus Wasser). F: 78°. Gibt das Krystallwasser bei 85° ab. Das wasserfreie Salz sintert von ca. 210° an und schmilzt bei 227°. — $C_9H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Schmilzt wasserfrei bei ca. 150°. Krystallisiert aus der beim Siedepunkt gesättigten Lösung in verd. Salzsäure mit 3 Mol Krystallwasser in Form hellgoldgelber Blättchen vom Schmelzpunkt 95°. Aus der bei ca. 40° gesättigten Lösung in verd. Salzsäure krystallisieren tiefrote Platten oder Nadeln mit 1 Mol Krystallwasser, die bei ca. 150° unscharf schmelzen und sich bei ca. 195° zersetzen. — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe bis orangefarbene Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 253° unter Schwarzfärbung. — Pikrat. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 177°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Trimethyl-[β-o-tolyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei Einw. von Methyljodid und Natriummethylat-Lösung auf das β-o-Tolyl-äthylamin-Salz der N-[β-o-Tolyl-äthyl]-carbamidsäure (EMDE, *A.* **391**, 107). — Jodid $C_{12}H_{20}N \cdot I$. Krystalle (aus Methanol, Alkohol oder Wasser). F: 250°. 1 Tl. löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 50 Tln. Wasser; weniger löslich in Methanol und Alkohol. Liefert bei der Destillation mit Kalilauge Trimethylamin und o-Methyl-styrol. — $C_{12}H_{20}N \cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 156°. 1 Tl. löst sich in ca. 300 Tln. siedendem Wasser; viel weniger löslich in kaltem Wasser. — $2C_{12}H_{20}N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 244°. 1 Tl. löst sich in ca. 80 Tln. siedendem Wasser. — Pikrat. Tief orangegelbe Nadeln (aus Wasser). F: 152,5°. 1 Tl. löst sich in ca. 100 Tln. siedendem Wasser.

N-[β-o-Tolyl-äthyl]-carbamidsäure $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2H$. *B.* Das β-o-Tolyl-äthylamin-Salz entsteht beim Aufbewahren von β-o-Tolyl-äthylamin an der Luft oder beim Schütteln von β-o-Tolyl-äthylamin-hydrochlorid mit Natriumdicarbonat- oder Soda-Lösung (EMDE, *A.* **391**, 106). — β-o-Tolyläthylamin-Salz $C_{10}H_{13}O_2N + C_9H_{13}N$. Platten (aus Alkohol). F: 111°.

11. ***4-Amino-1-methyl-3-äthyl-benzol, 4-Methyl-2-äthyl-anilin*** $C_9H_{13}N$, Formel I *(S. 1149)*. *B.* Durch Reduktion von ω-Chlor-6-acetamino-3-methyl-acetophenon mit Zinkamalgam und Salzsäure (HILL, GRAF, *Am. Soc.* **37**, 1846). — Kp: 217—220°. — $2C_9H_{13}N + H_2SO_4$. F: 241°.

I. CH_3 / C_2H_5 / NH_2 II. H_2N / CH_3 / C_2H_5

12. ***6-Amino-1-methyl-3-äthyl-benzol, 2-Methyl-4-äthyl-anilin*** $C_9H_{13}N$, Formel II *(S. 1149)*. Liefert beim Diazotieren und folgenden Behandeln mit Kaliumjodid 6-Jod-1-methyl-3-äthyl-benzol (WILLGERODT, JAHN, *A.* **385**, 328).

13. ***3²-Amino-1-methyl-3-äthyl-benzol, β-m-Tolyl-äthylamin*** $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

3²-Benzamino-1-methyl-3-äthyl-benzol, Benzoyl-[β-m-tolyl-äthylamin] $C_{16}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 1150)*. F: 65° (v. BRAUN, GRABOWSKI, KIRSCHBAUM, *B.* **46**, 1269). — Gibt beim Zusammenschmelzen mit Phosphorpentachlorid und folgender Destillation, anfangs unter gewöhnlichem Druck, später im Vakuum, 1-Methyl-3-[β-chlor-äthyl]-benzol.

14. ***4¹-Amino-1-methyl-4-äthyl-benzol, α-p-Tolyl-äthylamin*** $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$.

a) Linksdrehende Form. *B.* Aus der dl-Form über das saure Salz der l-Äpfelsäure und der d-Camphersäure (STENBERG, *Ph. Ch.* **70**, 535). — Flüssigkeit. D^{20}: 0,9375. $[\alpha]_D^{20}$: —36° 23′ (unverd.). — Sulfat und saures Oxalat sind in Wasser erheblich leichter löslich als die entsprechenden Salze der dl-Form. — Saures Oxalat $C_9H_{13}N + C_2H_2O_4$. Krystalle. — Saures camphersaures Salz. Krystalle.

b) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus der dl-Form über das saure Salz der l-Äpfelsäure (STENBERG, *Ph. Ch.* **70**, 534). — Flüssigkeit. D^{20}: 0,9366. $[\alpha]_D^{20}$: +36° 57′ (unverd.). — Saures Salz der l-Äpfelsäure $C_9H_{13}N + C_4H_6O_5$. Krystalle. — Sulfat und saures Oxalat sind in Wasser erheblich leichter löslich als die entsprechenden Salze der dl-Form.

c) dl-Form. *B.* Durch Reduktion von Methyl-p-tolyl-ketoxim mit Natriumamalgam in schwach essigsaurer Lösung (STENBERG, *Ph. Ch.* **70**, 534). — Flüssigkeit. Kp: 204°. D^{20}: 0,937. — Spaltung in die optisch aktiven Komponenten über das saure l-äpfelsaure Salz: ST. — Sulfat und saures Oxalat sind in Wasser erheblich weniger löslich als die entsprechenden Salze der aktiven Formen.

15. ***5-Amino-1.2.3-trimethyl-benzol, 5-Amino-hemellitol, 3.4.5-Trimethyl-anilin*** $C_9H_{13}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 1150)*. *B.* Zur Bildung aus symm. m-Xylidin und Methanol vgl. LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **46**, 207.

CH_3 / CH_3 / H_2N / CH_3

16. ***3-Amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 3-Amino-pseudocumol, 2.3.6-Trimethyl-anilin*** $C_9H_{13}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 1150)*. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-pseudocumol mit Eisenfeilspänen und Schwefelsäure (HUENDER, *R.* **34**, 10). — Kp_{760}: 235°.

CH_3 / CH_3 / NH_2 / CH_3

3-Acetamino-1.2.4-trimethyl-benzol, 3-Acetamino-pseudocumol $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 1150)*. F: 187° (HUENDER, *R.* **34**, 19). — Liefert beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure 5.6-Dinitro-3-acetamino-1.2.4-trimethyl-benzol.

5.6-Dinitro-3-amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 5.6-Dinitro-3-amino-pseudocumol, 4.5-Dinitro-2.3.6-trimethyl-anilin $C_9H_{11}O_4N_3 = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus der Acetylverbindung (s. u.) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100—105° (HUENDER, *R.* **34**, 20). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 206°. — Liefert beim Diazotieren und Kochen der Diazolösung mit Alkohol 5.6-Dinitro-pseudocumol.

5.6-Dinitro-3-acetamino-1.2.4-trimethyl-benzol $C_{11}H_{13}O_5N_3 = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von 3-Acetamino-pseudocumol mit Salpeterschwefelsäure (HUENDER, *R.* 34, 20). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 221°.

17. ***5-Amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 5-Amino-pseudocumol, 2.4.5-Trimethyl-anilin, Pseudocumidin*** $C_9H_{13}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 1150)*. F: 63,5° (KAFKA, *Fr.* 52, 602). Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* 31, 409. — Liefert beim Behandeln mit CAROscher Säure bei 0—5° in neutraler Lösung 5-Nitroso-pseudocumol (BAMBERGER, *B.* 43, 1842). Gibt mit Natriumwolframat einen weißen Niederschlag, der sich beim Aufbewahren schwach bläulich färbt (KA.). Beim Erhitzen mit 1 Mol Methanol im Autoklaven auf 252° erhält man Isoduridin, 1.2.4.5.7.8-Hexamethyl-acridin (?) (Syst. No. 3088) und andere Produkte (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* 47, 1574; vgl. auch NOELTING, BAUMANN, *B.* 18, 1149). Liefert bei Einw. von Acetaldehyd in verd. Salzsäure hauptsächlich α.γ-Bis-[2.4.5-trimethyl-anilino]-α-butylen, daneben 2 stereoisomere 4-Oxy-2.5.6.8-tetramethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoline (Syst. No. 3112) (JONES, WHITE, *Soc.* 97, 643; vgl. EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* 101, 1376, 1388). Beim Erhitzen mit Dichloressigsäure und Natriumacetat in neutraler wäßriger Lösung auf dem Wasserbad bildet sich 3-[2.4.5-Trimethyl-anilino]-4.5.7-trimethyl-oxindol (HELLER, *A.* 375, 278). Pseudocumidin gibt mit Phthalylchlorid Phthalsäure-bis-[2.4.5-trimethyl-anilid], N-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-phthalimid und 3-[2.4.5-Trimethyl-phenylimino]-phthalid (KUHARA, KOMATSU, *C.* 1911 I, 1509). Das Hydrochlorid liefert mit Benzoylcyanamid in siedendem Alkohol N-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-N'-benzoyl-guanidin (PIERRON, *C. r.* 151, 1365). — $C_9H_{13}N + H_2N \cdot SO_3H$. Blätter (aus Wasser). F: 163° (PAAL, HUBALECK, *B.* 50, 1113). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Liefert beim Erhitzen auf 160—170° das Ammoniumsalz und das Pseudocumidin-Salz der [2.4.5-Trimethyl-phenyl]-sulfamidsäure. — $C_9H_{13}N + HBr + AuBr_3$. Rotbraune monokline Blättchen. Krystalloptisches Verhalten: GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* 85, 387. — $2C_9H_{13}N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe monokline Krystalle. Zersetzt sich an der Luft nach einigen Tagen (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* 86, 178). — $2C_9H_{13}N + 2HBr + TeBr_4$. Orangefarbene monokline Prismen. Ist an der Luft ziemlich beständig (G., FL., *Z. anorg. Ch.* 86, 189). — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PdCl_2$. Braunes Krystallpulver (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* 95, 144). — $2C_9H_{13}N + 2HBr + PdBr_2$. Dunkelrotbraune Blättchen (G., FE., *Z. anorg. Ch.* 95, 154). — $2C_9H_{13}N + 2HCl + OsCl_4$. Orangerote rhombische Nadeln (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* 89, 338). — $2C_9H_{13}N + 2HBr + OsBr_4$. Dunkelrotes bis dunkelrotbraunes Pulver (G., ME., *Z. anorg. Ch.* 89, 329). — $2C_9H_{13}N + 2HCl + IrCl_4$. Dunkelbraune Nadeln. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren (G., OTTENSTEIN, *Z. anorg. Ch.* 89, 350). — $2C_9H_{13}N + 2HBr + PtBr_4$. Hellrote Prismen (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] 88, 423). — Saures d-Tartrat $C_9H_{13}N + C_4H_6O_6$. $[\alpha]_D^{18}$: +14,9° (in Wasser; c = 1,14) (CASALE, *R. A. L.* [5] 26 I, 436; *G.* 47 I, 194).

CH₃ / ·CH₃ / H₂N· / CH₃ (Strukturformel)

[o-Nitro-benzal]-pseudocumidin, o-Nitro-benzaldehyd-[2.4.5-trimethyl-anil] $C_{16}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus o-Nitro-benzaldehyd und Pseudocumidin in Alkohol (SENIER, CLARKE, *Soc.* 105, 1924). — Gelbe Krystalle. F: 112,5—113,5° (korr.). Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Über Farbänderung bei verschiedenen Temperaturen vgl. S., CL.

Cinnamalpseudocumidin, Zimtaldehyd-[2.4.5-trimethyl-anil] $C_{18}H_{19}N = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ *(S. 1153)*. F: 105° (SE., GALLAGHER, *Soc.* 113, 32).

[(2.4.5-Trimethyl-phenylimino)-methyl]-acetylaceton bezw. **[(2.4.5-Trimethyl-anilino)-methylen]-acetylaceton** $C_{15}H_{19}O_2N = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:CH \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ bezw. $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CH:C(CO \cdot C_6H_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von N.N'-Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-formamidin mit Acetylaceton auf ca. 145° (DAINS, HARGER, *Am. Soc.* 40, 566). — Kondensiert sich mit Phenylhydrazin unter Bildung von 5-Methyl-1-phenyl-4-acetyl-pyrazol (Syst. No. 3565), außerdem entsteht das Phenylhydrazon dieser Verbindung.

Anisalpseudocumidin, Anisaldehyd-[2.4.5-trimethyl-anil] $C_{17}H_{19}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Pseudocumidin mit Anisaldehyd (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* 35, 965; SENIER, FORSTER, *Soc.* 107, 1170). — Farblose Krystalle (aus Alkohol); F: 71° (D., G.). Blaßgelbe Prismen (aus Tetrachlorkohlenstoff); F: 66° (korr.) (S., F.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (D., G.).

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-[2.4.5-trimethyl-anil] $C_{20}H_{19}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und Pseudocumidin in Alkohol (SENIER, CLARKE, *Soc.* 99, 2084). — Gelbe Nadeln (aus Methanol oder Alkohol). F: 146—147° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Petroläther.

[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-pseudocumidin, Vanillin-[2.4.5-trimethyl-anil] $C_{17}H_{19}O_2N = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Pseudocumidin und Vanillin

in Alkohol (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 453). — Blaßgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 123—124° (korr.). Farbänderungen unter verschiedenen Bedingungen: S., F.

Essigsäure-pseudocumidid, Acetpseudocumidid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 1153)*. Nadeln (aus 50%/₀iger Essigsäure). F: 164,5° (korr.) (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 571), 162° (HUENDER, *R.* **34**, 15). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat bei 95—100° hauptsächlich 6-Acetamino-4-methyl-isophthalsäure und geringere Mengen 6-Acetamino-3.4-dimethyl-benzoesäure; in Gegenwart von Kaliumchlorid bei 62—64° erhält man außerdem wenig 5-Acetamino-benzol-tricarbonsäure-(1.2.4) bezw. deren Anhydrid (Bo., BE., *Am. Soc.* **36**, 575, 577, 583). Liefert beim Behandeln mit N.2.4-Trichlor-acetanilid oder N-Chlor-4-nitro-acetanilid und Salzsäure in Eisessig im Dunkeln 6-Chlor-2.4.5-trimethyl-anilin (ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1189); Geschwindigkeit der Chlorierung bei 16°: O., K., *Soc.* **99**, 1374.

Chloressigsäure-pseudocumidid, Chloracetpseudocumidid $C_{11}H_{14}ONCl = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$ *(S. 1153)*. Nadeln (aus Alkohol). F: 159° (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 239). Schwer löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Benzol, etwas leichter in Eisessig.

Propionsäure-pseudocumidid $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Pseudocumidin und Propionsäureanhydrid ohne Lösungsmittel bei Zimmertemperatur oder durch Kochen in Eisessig (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 573). — Nadeln (aus 50%/₀iger Essigsäure). F: 144° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, löslich in Ligroin, Äther und Benzol, schwer löslich in Wasser. — Gibt beim Nitrieren mit rauchender Salpetersäure bei —12° 6-Nitro-5-propionylamino-1.2.4-trimethylbenzol. Liefert beim Behandeln mit Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 5-Propionylamino-3-chloracetyl-pseudocumol.

Oxalsäure-anilid-pseudocumidid, N-Phenyl-N'-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-oxamid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Pseudocumidin mit Oxanilsäureäthylester auf 120—170° (SUIDA, *M.* **31**, 600). — Nadeln (aus Alkohol). F: 203°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure und einem Tropfen Dichromatlösung eine tief carminrote Färbung.

Phthalsäure-dipseudocumidid, N.N'-Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phthalamid $C_{26}H_{28}O_2N_2 = [(CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CO]_2C_6H_4$ *(S. 1154)*. Zur Bildung aus Pseudocumidin und Phthalylchlorid vgl. KUHARA, KOMATSU, *C.* **1911** I, 1510. — Nadeln (aus Alkohol). F: 210° bis 212°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform. — Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in absol. Chloroform 3-[2.4.5-Trimethyl-phenylimino]-2-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phthalimidin (Syst. No. 3210).

N-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-N'-benzoyl-guanidin $C_{17}H_{19}ON_3 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Benzoylcyanamid und Pseudocumidin-hydrochlorid in siedendem Alkohol (PIERRON, *C. r.* **151**, 1365). — Nadeln (aus Benzol). F: 140—141°.

Rhodanessigsäure-pseudocumidid $C_{12}H_{14}ON_2S = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Kaliumrhodanid auf Chloressigsäurepseudocumidid in Alkohol (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 239). — Gelbliche Würfel. F: 105°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Essigester. — Geht beim Kochen mit Wasser oder Eisessig in 2-Imino-3-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-thiazolidon-(4) (Syst. No. 4298) über.

β-[2.4.5-Trimethyl-anilino]-butyraldehyd-[2.4.5-trimethyl-anil] bezw. α.γ-Bis-[2.4.5-trimethyl-anilino]-α-butylen $C_{22}H_{30}N_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3$ bezw. $(CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Bei Einw. von Acetaldehyd auf Pseudocumidin in verd. Salzsäure (JONES, WHITE, *Soc.* **97**, 643). — Krystalle. F: 160—161°. Löslich in Petroläther.

[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-sulfamidsäure $C_9H_{13}O_3NS = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot SO_3H$. *B.* Das Ammoniumsalz bezw. Pseudocumidinsalz entsteht beim Erhitzen von sulfamidsaurem Pseudocumidin oder von Sulfamidsäure mit überschüssigem Pseudocumidin auf 160—180° (PAAL, HUBALECK, *B.* **50**, 1113). — Nadeln. Färbt sich bei 215° dunkel, zersetzt sich bei 225° völlig. Ziemlich leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol. — Liefert beim Behandeln mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit in wäßr. Lösung unter Kühlung das Natriumsalz der N-Nitroso-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-sulfamidsäure (P., H., *B.* **50**, 1117). — Ammoniumsalz. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $NaC_9H_{12}O_3NS + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Gibt das Krystallwasser beim Erhitzen im Xylolbad ab. Leicht löslich in Wasser, schwer in verd. Natronlauge. — Bariumsalz. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Pseudocumidinsalz $C_9H_{13}O_3NS + C_9H_{13}N$. Nadeln (aus Wasser). F: 213°. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser.

N-Nitroso-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-sulfamidsäure, N-Nitroso-N-sulfo-pseudocumidin $C_9H_{12}O_4N_2S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N(NO) \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln von [2.4.5-Trimethyl-phenyl]-sulfamidsäure mit Natriumnitrit in wäßr. Lösung unter Kühlung (PAAL, HUBALECK, *B.* **50**, 1117). — Nadeln. Zersetzt sich beim Aufbewahren, mitunter explosionsartig. Zerfällt in wäßr. Lösung unter Bildung von Pseudocumenol, Schwefelsäure und Stickstoff. Explodiert beim Erwärmen heftig, ebenso in Berührung mit konz. Mineralsäuren, zuweilen auch in Gegenwart verd. Säuren in der Wärme. Liefert beim Kochen mit absol. Alkohol unter geringem Überdruck Pseudocumol. — Natriumsalz. Nadeln.

6-Chlor-5-amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 6-Chlor-2.4.5-trimethyl-anilin $C_9H_{12}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen der Acetylverbindung (s. u.) mit verd. Salzsäure (ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1189). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 55—56°.

CH_3; $Cl \cdot$, $\cdot CH_3$; $H_2N \cdot$; CH_3

6-Chlor-5-acetamino-1.2.4-trimethyl-benzol $C_{11}H_{14}ONCl = (CH_3)_3C_6HCl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von Acetpseudocumidid mit N.2.4-Trichlor-acetanilid oder mit N-Chlor-4-nitro-acetanilid und Salzsäure in Eisessig im Dunkeln bei 15° (ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1189). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol). F: 208—209°.

6-Brom-5-amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 6-Brom-2.4.5-trimethyl-anilin $C_9H_{12}NBr$, s. nebenstehende Formel *(S. 1158)*. *B.* Durch Behandeln von Pseudocumidin-hydrochlorid mit der berechneten Menge Brom in Salzsäure, zuletzt auf dem Wasserbad (HUENDER, *R.* **34**, 12). — F: 72°.

CH_3; $Br \cdot$, $\cdot CH_3$; $H_2N \cdot$; CH_3

6-Brom-5-acetamino-1.2.4-trimethyl-benzol $C_{11}H_{14}ONBr = (CH_3)_3C_6HBr \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 1158)*. Krystalle (aus Alkohol). F: 204° (HUENDER, *R.* **34**, 12). — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) 6-Brom-3-nitro-5-acetamino-1.2.4-trimethyl-benzol.

6-Jod-5-amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 6-Jod-2.4.5-trimethyl-anilin $C_9H_{12}NI$, s. nebenstehende Formel *(S. 1158)*. *B.* In geringer Menge neben harzigen Produkten beim Erhitzen von Pseudocumidin mit Jod in Gegenwart von Calciumcarbonat, Äther und Wasser (DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* **40**, 935). — F: 93°. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 192—193°.

CH_3; $I \cdot$, $\cdot CH_3$; $H_2N \cdot$; CH_3

3-Nitro-5-amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 3-Nitro-2.4.5-trimethyl-anilin $C_9H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 1158)*. *B.* {Beim Behandeln von eso-Trinitro-pseudocumol . . . . . . vgl. MAYER, *B.* **19**, 2312}; HUENDER, *R.* **34**, 9). Durch Reduktion von 3.5-Dinitro-pseudocumol mit Schwefelammonium in siedender alkoholischer Lösung (H., *R.* **34**, 17). — F: 136°.

CH_3; $\cdot CH_3$; $H_2N \cdot$, $\cdot NO_2$; CH_3

6-Nitro-5-acetamino-1.2.4-trimethyl-benzol, Essigsäure-[6-nitro-2.4.5-trimethyl-anilid] $C_{11}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 1158)*. Nadeln. F: 199,5° (korr.) (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 571).

CH_3; $O_2N \cdot$, $\cdot CH_3$; $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot$; CH_3

6-Nitro-5-propionylamino-1.2.4-trimethyl-benzol, Propionsäure-[6-nitro-2.4.5-trimethyl-anilid] $C_{12}H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_3C_6H(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Nitrieren von Propionsäure-pseudocumidid mit rauchender Salpetersäure bei —12° (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 573). — Krystalle (aus Alkohol). F: 167° (korr.). Leicht löslich in Isoamylalkohol, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Pyridin, schwer in Ligroin und Äther, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. — Geht bei längerem Kochen mit 20%iger Salzsäure allmählich in Lösung und scheidet sich aus dieser Lösung unverändert wieder ab. Liefert bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure 4.5.7-Trimethyl-2-äthyl-benzimidazol (Syst. No. 3478).

3(oder 6)-Nitro-5-cinnamalamino-1.2.4-trimethyl-benzol, Zimtaldehyd-[3(oder 6)-nitro-2.4.5-trimethyl-anil] $C_{18}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_3C_6H(NO_2) \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Gelbe Krystalle. F: 117° (korr.) (SENIER, GALLAGHER, *Soc.* **113**, 32). Färbt sich beim Aufbewahren orangerot.

6-Brom-3-nitro-5-amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 6-Brom-3-nitro-2.4.5-trimethyl-anilin $C_9H_{11}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel *(S. 1158)*. *B.* Durch Verseifen der Acetylverbindung (s. u.) mit konz. Schwefelsäure (HUENDER, *R.* **34**, 13). — F: 150°.

CH_3; $Br \cdot$, $\cdot CH_3$; $H_2N \cdot$, $\cdot NO_2$; CH_3

6-Brom-3-nitro-5-acetamino-1.2.4-trimethyl-benzol $C_{11}H_{13}O_3N_2Br = (CH_3)_3C_6Br(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf 6-Brom-5-acetamino-1.2.4-trimethyl-benzol (HUENDER, *R.* **34**, 12). — F: 235°.

3.6-Dinitro-5-amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 3.6-Dinitro-2.4.5-trimethyl-anilin, Dinitro-pseudocumidin $C_9H_{11}O_4N_3 = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2 \cdot NH_2$ *(S. 1158)*. F: 180° (HUENDER, *R.* 34, 16).

3.6-Dinitro-5-acetamino-1.2.4-trimethyl-benzol $C_{11}H_{13}O_5N_3 = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 1158)*. F: 228° [1]) (HUENDER, *R.* 34, 15). Schwer löslich in Benzol und Alkohol, leicht in Aceton.

18. ***6-Amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 6-Amino-pseudocumol, 2.3.5-Trimethyl-anilin*** $C_9H_{13}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 1159)*. *B.* Durch Reduktion von 6-Nitro-1.2.4-trimethyl-benzol mit Eisenfeilspänen und verd. Schwefelsäure, zuletzt auf dem Wasserbad (HUENDER, *R.* 34, 11). — F: 36°; Kp: 233°. Löslich in Wasser. — Sulfat. Grünliches, krystallines Pulver.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), $H_2N\cdot$ (links), $\cdot CH_3$ (rechts), CH_3 (unten)]

3-Nitro-6-amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 4-Nitro-2.3.5-trimethyl-anilin $C_9H_{12}O_2N_2$, Formel I. *B.* Durch Reduktion von 3.6-Dinitro-pseudocumol mit Ammoniumhydrosulfid in siedender alkoholischer Lösung (HUENDER, *R.* 34, 18). — Krystallinisch. F: 92°. — Liefert mit Brom in Eisessig 6-Brom-4-nitro-2.3.5-trimethyl-anilin.

[Formeln: I. Ring mit CH_3 (oben), $H_2N\cdot$, $\cdot CH_3$, $\cdot NO_2$, CH_3 (unten); II. Ring mit CH_3 (oben), $H_2N\cdot$, $\cdot CH_3$, $Br\cdot$, $\cdot NO_2$, CH_3 (unten); III. Ring mit CH_3 (oben), $H_2N\cdot$, $\cdot CH_3$, $O_2N\cdot$, $\cdot NO_2$, CH_3 (unten)]

5-Brom-3-nitro-6-amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 6-Brom-4-nitro-2.3.5-trimethyl-anilin $C_9H_{11}O_2N_2Br$, Formel II. *B.* Aus 4-Nitro-2.3.5-trimethyl-anilin und Brom in Eisessig (HUENDER, *R.* 34, 18). — F: 165°.

3.5-Dinitro-6-amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 4.6-Dinitro-2.3.5-trimethyl-anilin $C_9H_{11}O_4N_3$, Formel III. *B.* Durch Erhitzen von 3.5.6-Trinitro-pseudocumol oder 6-Chlor-3.5-dinitro-pseudocumol mit methylalkoholischem Ammoniak im Einschlußrohr auf 120° bis 130° (HUENDER, *R.* 34, 4, 24). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 181°. Löslich in Salpetersäure (D: 1,4), schwer löslich in heißer konz. Salzsäure.

3.5-Dinitro-6-methylamino-1.2.4-trimethyl-benzol, 4.6-Dinitro-N.2.3.5-tetramethyl-anilin $C_{10}H_{13}O_4N_3 = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 3.5.6-Trinitro-pseudocumol mit Methylamin und Alkohol im Einschlußrohr auf dem Wasserbad (HUENDER, *R.* 34, 5). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 140°. — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) N.4.6-Trinitro-N.2.3.5-tetramethyl-anilin.

3.5-Dinitro-6-acetamino-1.2.4-trimethyl-benzol $C_{11}H_{13}O_5N_3 = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure zu einem Gemisch von Acetanhydrid und 4.6-Dinitro-2.3.5-trimethyl-anilin bei Zimmertemperatur (HUENDER, *R.* 34, 21). Durch Nitrieren der nicht näher beschriebenen Acetylverbindung des 2.3.5-Trimethyl-anilins (H.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 250°.

N.3.5-Trinitro-6-methylamino-1.2.4-trimethyl-benzol, N.4.6-Trinitro-N.2.3.5-tetramethyl-anilin, Methyl-[4.6-dinitro-2.3.5-trimethyl-phenyl]-nitramin $C_{10}H_{12}O_6N_4 = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 4.6-Dinitro-N.2.3.5-tetramethyl-anilin mit Salpetersäure (D: 1,52) (HUENDER, *R.* 34, 5). — Krystalle (aus Alkohol). F: 113°.

19. ***1¹-Amino-1.2.4-trimethyl-benzol, 1¹-Amino-pseudocumol, 2.4-Dimethyl-benzylamin*** $C_9H_{13}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 1159)*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von β-[2.4-Dimethyl-benzylimino]-buttersäureäthylester (s. u.) mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (CURTIUS, *J. pr.* [2] 85, 151).

[Formel: Benzolring mit $CH_2\cdot NH_2$ (oben), $\cdot CH_3$ (rechts), CH_3 (unten)]

β-[2.4-Dimethyl-benzylimino]-buttersäure-äthylester bezw. **β-[2.4-Dimethyl-benzylamino]-crotonsäureäthylester** $C_{15}H_{21}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot N{:}C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus gleichen Gewichtsmengen 2.4-Dimethyl-benzylhydrazin und Acetessigsäure-äthylester, anfangs unter Kühlung, später auf dem Wasserbad (CURTIUS, *J. pr.* [2] 85, 150). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 85°. Unlöslich in Äther und Ligroin, sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad 2.4-Dimethyl-benzylamin-hydrochlorid, Essigsäureäthylester und andere Produkte.

---

[1]) Vgl. jedoch den abweichenden Schmelzpunkt im *Hptw.*

20. ***2-Amino-1.3.5-trimethyl-benzol, eso-Amino-mesitylen, 2.4.6-Trimethyl-anilin, Mesidin*** $C_9H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (*S. 1160*). Kp: 233° (PURVIS, *Soc.* **97**, 1552). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes, der unverd. Substanz und der alkoh. Lösung: P., *Soc.* **97**, 1552, 1554, 1557.

(Formel: Benzolring mit CH_3, $\cdot NH_2$, $\cdot CH_3$, $CH_3\cdot$)

Benzalmesidin, Benzaldehyd-[2.4.6-trimethyl-anil] $C_{16}H_{17}N = (CH_3)_3C_6H_2\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Mesidin und Benzaldehyd (REDDELIEN, *B.* **48**, 1471). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 43°. Kp: 326—328°. — Wird durch verd. Salzsäure schon bei Zimmertemperatur gespalten.

Diphenylmethylen-mesidin, Benzophenon-[2.4.6-trimethyl-anil] $C_{22}H_{21}N = (CH_3)_3C_6H_2\cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Benzophenon und Mesidin in Gegenwart von wenig Mesidin-hydrobromid in einer Kohlensäure-Atmosphäre auf 250° (REDDELIEN, *B.* **48**, 1471). — Tiefgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 68°. Kp_{15}: 225—239°. Schwer löslich in Petroläther, leichter in Alkohol, sehr leicht in Chloroform, Äther und Benzol. — Ist gegen verd. Säuren bei Zimmertemperatur beständig. Wird durch siedende Salzsäure (D: 1,13) sehr langsam gespalten. Geschwindigkeit der Spaltung durch alkoh. Salzsäure bei Zimmertemperatur: R., *B.* **48**, 1465.

5. Amine $C_{10}H_{15}N$.

1. ***2-Amino-1-butyl-benzol, 2-Butyl-anilin, α-[2-Amino-phenyl]-butan*** $C_{10}H_{15}N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

2-Amino-1-[δ-chlor-butyl]-benzol, 2-[δ-Chlor-butyl]-anilin $C_{10}H_{14}NCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 2-[δ-Oxy-butyl]-anilin bei mehrmaligem Eindampfen mit konz. Salzsäure oder beim Erwärmen mit konz. Salzsäure im Rohr auf dem Wasserbad (v. BRAUN, BARTSCH, *B.* **45**, 3381) oder beim Erhitzen von 2-Benzamino-1-[δ-chlor-butyl]-benzol mit Salzsäure im Rohr auf 150° (v. BR., BA., *B.* **45**, 3386). — Das Hydrochlorid gibt beim Erwärmen mit Alkalien Homotetrahydrochinolin $C_6H_4{<}{\substack{CH_2\cdot CH_2\\ NH\cdot CH_2}}{>}CH_2$ (Syst. No. 3063). — Hydrochlorid. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{10}H_{14}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen. F: 182—183°.

2-Benzamino-1-[δ-chlor-butyl]-benzol, Benzoesäure-[2-(δ-chlor-butyl)-anilid] $C_{17}H_{18}ONCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N-Benzoylhomotetrahydrochinolin $C_6H_4{<}{\substack{CH_2—CH_2—CH_2\\ N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}}$ mit Phosphorpentachlorid auf 150° (v. BRAUN, BARTSCH, *B.* **45**, 3385). — Blättchen (aus verd. Methanol). F: 117°.

2. ***4-Amino-1-butyl-benzol, 4-Butyl-anilin, α-[4-Amino-phenyl]-butan*** $C_{10}H_{15}N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol Anilin-hydrochlorid und 1,3 Mol Butylalkohol im geschlossenen Rohr auf 240—260° (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **113**, 983). — Gelbliches Öl. Kp_{750}: 258—260°. Wird beim Aufbewahren rot. Unlöslich in Wasser.

3. ***1¹-Amino-1-butyl-benzol, α-Amino-α-phenyl-butan, α-Phenyl-butylamin*** $C_{10}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (*S. 1165*). *B.* In geringer Menge bei der Reduktion von Butyrophenonoxim mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel, neben anderen Produkten (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] **9**, 466). — Kp: 240°. D^{18}: 0,9813. n_D: 1,534.

Bis-[α-phenyl-butyl]-amin, α.α'-Diphenyl-dibutylamin $C_{20}H_{27}N = [C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)]_2NH$ (*S. 1165*). *B.* In geringer Menge bei der Reduktion von Butyrophenoxim mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel, neben anderen Produkten (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] **9**, 466). — Kp: ca. 320°.

4. ***1³-Amino-1-butyl-benzol, γ-Amino-α-phenyl-butan, β-Benzyl-isopropylamin*** $C_{10}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$.

γ-Methylamino-α-phenyl-butan, Methyl-[β-benzyl-isopropyl]-amin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Methyl-[β-benzyl-isopropyl]-cyanamid mit konz. Salzsäure auf 170° (v. BRAUN, NEUMANN, *B.* **50**, 53). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 112—114°. Mit Wasserdampf flüchtig. — $C_{11}H_{17}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 94—96°. — $2C_{11}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln. F: 169°. Schwer löslich in heißem Wasser.

γ-Dimethylamino-α-phenyl-butan, Dimethyl-[β-benzyl-isopropyl]-amin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von N.N.2-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumchlorid mit Natriumamalgam (v. BRAUN, NEUMANN, *B.* **50**, 51). —

Kp_{30}: 124—125°. Etwas löslich in Wasser. Mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt mit Bromcyan in Äther Trimethyl-[β-benzyl-isopropyl]-ammoniumbromid, Methyl-[β-benzyl-isopropyl]-cyanamid und geringe Mengen anderer Produkte. — $C_{12}H_{19}N + HCl$. F: 127—129°. — $2C_{12}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Fleischrote Nadeln (aus Wasser). F: 173°. — Pikrat $C_{12}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 113—114°.

Trimethyl-[β-benzyl-isopropyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht bei der Einw. von Bromcyan auf γ-Dimethylamino-α-phenyl-butan in Äther (v. BRAUN, NEUMANN, *B.* **50**, 52). Das Jodid entsteht aus γ-Dimethylamino-α-phenyl-butan und Methyljodid (v. B., N.). — Bromid $C_{13}H_{22}N \cdot Br$. Stark hygroskopische Krystalle (aus Alkohol + Äther). Schmilzt bei etwa 142°. — Jodid $C_{13}H_{22}N \cdot I$. F: 128°. Leicht löslich in Alkohol.

γ-Benzamino-α-phenyl-butan $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 1166)*. *B.* Man schmilzt γ-[Methyl-benzoyl-amino]-α-phenyl-butan mit Phosphorpentachlorid zusammen, destilliert das Reaktionsprodukt zuerst unter gewöhnlichem Druck, dann im Vakuum und behandelt das Destillat mit Wasser (v. BRAUN, NEUMANN, *B.* **50**, 53). — F: 108°. — Liefert bei der Destillation mit Phosphorpentachlorid im Vakuum [γ-Chlor-butyl]-benzol, Benzonitril und andere Produkte.

γ-[Methyl-benzoyl-amino]-α-phenyl-butan $C_{18}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Öl (v. BRAUN, NEUMANN, *B.* **50**, 53). — Schmilzt man γ-[Methyl-benzoyl-amino]-α-phenyl-butan mit Phosphorpentachlorid zusammen, destilliert zuerst unter gewöhnlichem Druck, dann im Vakuum und behandelt das Destillat mit Wasser, so erhält man [γ-Chlor-butyl]-benzol, Methylchlorid, Benzonitril und geringe Mengen γ-Benzamino-α-phenyl-butan.

γ-[Methyl-cyan-amino]-α-phenyl-butan, Methyl-[β-benzyl-isopropyl]-cyanamid $C_{12}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Bromcyan auf γ-Dimethylamino-α-phenyl-butan in Äther (v. BRAUN, NEUMANN, *B.* **50**, 52). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Flüssigkeit. Kp_{24}: 188—189°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 170° γ-Methylamino-α-phenyl-butan.

N-Methyl-N'-phenyl-N-[β-benzyl-isopropyl]-thioharnstoff $C_{18}H_{22}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 103—104° (v. BRAUN, NEUMANN, *B.* **50**, 53).

5. ***1⁴-Amino-1-butyl-benzol, δ-Amino-α-phenyl-butan, δ-Phenyl-butylamin*** $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von γ-Phenylbuttersäurenitril mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, *B.* **43**, 2844). — Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{17}: 123—124°. Fast unlöslich in Wasser. Zieht an der Luft sehr langsam Kohlensäure und Wasser an. — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 205°. Schwer löslich in heißem Wasser. — Pikrat. Gelbe Blättchen (aus Äther). F: 125°.

Trimethyl-[δ-phenyl-butyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{22}N \cdot I$. Nadeln (aus Wasser). F: 191—192° (v. BRAUN, *B.* **43**, 2845). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Wasser.

δ-Benzamino-α-phenyl-butan $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus δ-Phenyl-butylamin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. BRAUN, *B.* **43**, 2845). Durch Erwärmen von N-[δ-Chlor-butyl]-benzamid mit Benzol und Aluminiumchlorid (MERCK, D.R.P. 238959; *C.* **1911** II, 1284; *Frdl.* **10**, 1313). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83,5° (v. B.; M.). — Trägt man δ-Benzamino-α-phenyl-butan bei —15° in Salpetersäure (D: 1,47) ein und setzt Eiswasser zu, so erhält man δ-Benzamino-α-[4-nitro-phenyl]-butan und andere Produkte (v. B., *B.* **47**, 495). Beim Verschmelzen mit Phosphorpentachlorid und darauffolgenden Destillieren bei gewöhnlichem Druck entstehen [δ-Chlor-butyl]-benzol und Benzonitril (v. B., *B.* **43**, 2846; M.).

N-Phenyl-N'-[δ-phenyl-butyl]-thioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus δ-Phenyl-butylsenföl und Anilin (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2194). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 95°.

N.N'-Bis-[δ-phenyl-butyl]-thioharnstoff $C_{21}H_{28}N_2S = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH]_2CS$. *B.* Aus δ-Phenyl-butylsenföl und δ-Phenyl-butylamin (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2194). — Blättchen (aus Äther + Petroläther). F: 49°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

δ-Phenyl-butylsenföl $C_{11}H_{13}NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N:CS$. *B.* Man setzt δ-Phenyl-butylamin in alkoh. Lösung mit Schwefelkohlenstoff um, fügt eine Lösung von Jod in Alkohol zu und behandelt das Reaktionsprodukt nacheinander mit Natriumäthylat-Lösung und Jod (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2191, 2193). — Fast geruchlose Flüssigkeit. Kp_{12}: 166—174° (teilweise Zersetzung). Zersetzt sich nach kurzem Aufbewahren unter Abscheidung von Schwefel.

δ-Dimethylamino-α-[4-nitro-phenyl]-butan, Dimethyl-[δ-(4-nitro-phenyl)-butyl]-amin $C_{12}H_{18}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-1-[δ-chlor-butyl]-benzol und alkoh. Dimethylamin-Lösung bei 100° (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2518). — Dicke Flüssigkeit. Kp_7: 166—168°. — Pikrat $C_{12}H_{18}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Schmilzt unscharf zwischen 90° und 95°. Schwer löslich in Alkohol.

δ-Benzamino-α-[4-nitro-phenyl]-butan $C_{17}H_{18}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus δ-Benzamino-α-phenyl-butan durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,47) bei —15° (v. BRAUN, *B.* **47**, 495). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128—129°. — Gibt bei der Oxydation 4-Nitro-benzoesäure. Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure δ-Benzamino-α-[4-amino-phenyl]-butan.

6. ***4-Amino-1-tert.-butyl-benzol, 4-tert.-Butyl-anilin, β-Methyl-β-[4-amino-phenyl]-propan*** $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ *(S. 1166)*. Kp_{766}: 238—240° (MALHERBE, *B.* **52**, 322). — Gibt mit Kaliumdichromat und konz. Schwefelsäure eine dunkelviolette Färbung.

4-Dimethylamino-1-tert.-butyl-benzol, N.N-Dimethyl-4-tert.-butyl-anilin $C_{12}H_{19}N = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Amino-1-tert.-butyl-benzol mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff im Rohr auf 200—220° (MALHERBE, *B.* **52**, 322). — Öl. Kp_{761}: 250—253°.

Trimethyl-[4-tert.-butyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}ON = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{22}N \cdot I$. Nadeln (aus Wasser). F: 182—184° (MALHERBE, *B.* **52**, 322).

4-Acetamino-1-tert.-butyl-benzol, Essigsäure-[4-tert.-butyl-anilid] $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 1167)*. *B.* Aus 4-Amino-1-tert.-butyl-benzol und Essigsäureanhydrid (MALHERBE, *B.* **52**, 322). — F: 169—170°.

4-Benzamino-1-tert.-butyl-benzol, Benzoesäure-[4-tert.-butyl-anilid] $C_{17}H_{19}ON = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-1-tert.-butyl-benzol und Benzoylchlorid (MALHERBE, *B.* **52**, 322). — Blättchen (aus Alkohol). F: 134—136°.

7. ***1²-Amino-1-tert.-butyl-benzol, α-Amino-β-methyl-β-phenyl-propan, β-Phenyl-isobutylamin*** $C_{10}H_{15}N = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 1169)*. *B.* Bei der Reduktion von α-Phenyl-isobutyramid mit Natrium und Alkohol (HALLER, BAUER, *C. r.* **155**, 1583; *A. ch.* [9] **9**, 11). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{20}: 115—116°. Zieht an der Luft leicht Kohlensäure an. — $2C_{10}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser.

8. ***2-Amino-1-methyl-3-propyl-benzol, 2-Amino-3-propyl-toluol, 2-Methyl-6-propyl-anilin*** $C_{10}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Benzolring mit CH_3, $\cdot NH_2$, $\cdot CH_2 \cdot C_2H_5$)

3³-Chlor-2-amino-1-methyl-3-propyl-benzol, 2-Amino-1-methyl-3-[γ-chlor-propyl]-benzol, 2-Methyl-6-[γ-chlor-propyl]-anilin $C_{10}H_{14}NCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von Benzoesäure-[2-methyl-6-(γ-chlor-propyl)-anilid] mit konz. Salzsäure im Rohr auf höchstens 115° (v. BRAUN, GRABOWSKI, KIRSCHBAUM, *B.* **46**, 1272). — $C_{10}H_{14}NCl + HCl$. F: 172°. — $2C_{10}H_{14}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Rot. F: 191°. Fast unlöslich in Wasser.

N-Benzoyl-2-methyl-6-[γ-chlor-propyl]-anilin, Benzoesäure-[2-methyl-6-(γ-chlor-propyl)-anilid] $C_{17}H_{18}ONCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 8-Methyl-1-benzoyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Phosphorpentachlorid auf 150—160° und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (v. BRAUN, GRABOWSKI, KIRSCHBAUM, *B.* **46**, 1272). — Krystalle (aus Alkohol). F: 112°. Löslich in Alkohol.

9. ***4-Amino-1-methyl-3-propyl-benzol, 4-Amino-3-propyl-toluol, 4-Methyl-2-propyl-anilin*** $C_{10}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Benzolring mit CH_3, $\cdot CH_2 \cdot C_2H_5$, NH_2)

3³-Chlor-4-amino-1-methyl-3-propyl-benzol, 4-Amino-1-methyl-3-[γ-chlor-propyl]-benzol, 4-Methyl-2-[γ-chlor-propyl]-anilin $C_{10}H_{14}NCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von Benzoesäure-[4-methyl-2-(γ-chlor-propyl)-anilid] mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120—125° (v. BRAUN, GRABOWSKI, KIRSCHBAUM, *B.* **46**, 1272). — $C_{10}H_{14}NCl + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 183°. Reizt zum Niesen.

N-Benzoyl-4-methyl-2-[γ-chlor-propyl]-anilin, Benzoesäure-[4-methyl-2-(γ-chlor-propyl)-anilid] $C_{17}H_{18}ONCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.*

Durch Erhitzen von 6-Methyl-1-benzoyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Phosphorpentachlorid auf 120—140° und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (v. BRAUN, GRABOWSKI, KIRSCHBAUM, *B.* **46**, 1271). — Krystalle (aus Alkohol). F: 151°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

10. ***3³-Amino-1-methyl-3-propyl-benzol, γ-Amino-α-m-tolyl-propan, γ-m-Tolyl-propylamin*** $C_{10}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel.

CH_3 · C_6H_4 · $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$

γ-Dimethylamino-α-m-tolyl-propan, Dimethyl-[γ-m-tolyl-propyl]-amin $C_{12}H_{19}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Natriumamalgam auf 1.1.6-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumchlorid und auf 1.1.8-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydrochinoliniumchlorid (v. BRAUN, AUST, *B.* **49**, 510). — Wurde nicht rein erhalten. Löslich in Wasser.

Trimethyl-[γ-m-tolyl-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Dimethyl-[γ-m-tolyl-propyl]-amin und Methyljodid (v. BRAUN, AUST, *B.* **49**, 510). — Jodid $C_{13}H_{22}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 150°.

11. ***2-Amino-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2-Amino-p-cymol, 2-Methyl-5-isopropyl-anilin, Carvacrylamin*** $C_{10}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel (*S. 1171*). *B.* Bei der Reduktion von d-Carvoxim in methylalkoholischer Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, *A.* **403**, 78, 86; *C.* **1913** II, 1144). Aus Carvolin (Syst. No. 1855) beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (WALLACH, *A.* **346**, 280).

CH_3 · C_6H_3 · NH_2 · $CH(CH_3)_2$

6-Nitro-2-amino-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 3-Nitro-2-methyl-5-isopropyl-anilin $C_{10}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2.6-Dinitro-cymol (ASCHAN, *C.* **1919** I, 227). — Gelbe Nadeln oder Prismen. F: 80—82°. Löslich in verd. Alkohol. — Hydrochlorid. Rote Krystalle. F: 208—210°.

CH_3 · O_2N · NH_2 · $CH(CH_3)_2$

6-Nitro-2-acetamino-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 3-Nitro-2-methyl-5-isopropyl-acetanilid $C_{12}H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. F: 111° (ASCHAN, *C.* **1919** I, 227). Löslich in verd. Alkohol.

12. ***2¹-Amino-1.5-dimethyl-2-äthyl-benzol, α-Amino-α-[2.4-dimethyl-phenyl]-äthan, α-[2.4-Dimethyl-phenyl]-äthylamin*** $C_{10}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2.4-Dimethyl-acetophenonoxim mit Natrium und Alkohol (ISHIZAKA, *B.* **47**, 2460). — Kp_{15}: 110—112°. Zieht aus der Luft sehr schnell Kohlensäure an. — Gibt bei der Behandlung mit Natriumnitrit in Essigsäure und Verseifung des entstandenen Acetats mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge Methyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-carbinol. — $C_{10}H_{15}N + HCl$. Krystalle. F: 162—163°. Leicht löslich in Wasser.

CH_3 · CH_3 · $CH(CH_3)\cdot NH_2$

Acetylderivat $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-[2.4-Dimethyl-phenyl]-äthylamin und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (ISHIZAKA, *B.* **47**, 2461). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 101—102°.

13. ***4-Amino-1.2.3.5-tetramethyl-benzol, eso-Amino-isodurol, 2.3.4.6-Tetramethyl-anilin, Isoduridin*** $C_{10}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel (*S. 1175*). *B.* Zur Bildung aus salzsaurem asymm. m-Xylidin sowie aus salzsaurem Pseudocumidin beim Erhitzen mit Methanol vgl. LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **47**, 1572, 1574.

CH_3 · CH_3 · CH_3 · CH_3 · NH_2

Essigsäure-isoduridid, Acetisoduridid $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_4C_6H\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (*S. 1176*). F: 216° (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **47**, 1575).

6. Amine $C_{11}H_{17}N$.

1. ***1⁵-Amino-1-n-amyl-benzol, ε-Amino-α-phenyl-pentan, ε-Phenyl-n-amylamin*** $C_{11}H_{17}N = C_6H_5\cdot[CH_2]_5\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von ε-Benzamino-α-phenyl-pentan mit konz. Salzsäure im Rohr (v. BRAUN, *B.* **43**, 2849; MERCK, D.R.P. 238959; *C.* **1911** II,

1284; *Frdl.* **10**, 1313). Durch Reduktion von δ-Phenyl-n-valeriansäurenitril mit Natrium und Alkohol (v. B.). — Kp_{15}: 131° (v. B.; M.). — $2C_{11}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich etwas unterhalb 220° (v. B.; M.). — Pikrat $C_{11}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Äther). F: 152—153° (v. B.; M.). Leicht löslich in Alkohol.

ε-Dimethylamino-α-phenyl-pentan, Dimethyl-[ε-phenyl-n-amyl]-amin $C_{13}H_{21}N = C_6H_5\cdot[CH_2]_5\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation von Trimethyl-[ε-phenyl-n-amyl]-ammoniumhydroxyd (v. Braun, *A.* **382**, 48). — Kp_{18}: 134—135°. — Liefert beim Nitrieren ε-Dimethylamino-α-[4-nitro-phenyl]-pentan und höher nitrierte Produkte (v. B., Deutsch, *B.* **45**, 2521).

Trimethyl-[ε-phenyl-n-amyl]-ammoniumhydroxyd $C_{14}H_{25}ON = C_6H_5\cdot[CH_2]_5\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus ε-Phenyl-n-amylamin und Methyljodid in alkalischer, methylalkoholischer Lösung oder aus [ε-Jod-n-amyl]-benzol und Trimethylamin in Alkohol (v. Braun, *B.* **43**, 2850). — Liefert bei der Destillation Dimethyl-[ε-phenyl-n-amyl]-amin und geringe Mengen eines Phenylamylens (Ergw. Bd. V, S. 239) (v. B., *A.* **382**, 47). — Jodid $C_{14}H_{24}N\cdot I$. Blättchen (aus Wasser). F: 181° (v. B., *B.* **43**, 2850). Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Wasser. — $2C_{14}H_{24}N\cdot Cl + PtCl_4$. Hellrote Krystalle (aus Wasser). F: 219° (v. B., *B.* **43**, 2850).

ε-Benzamino-α-phenyl-pentan, Benzoyl-[ε-phenyl-n-amylamin] $C_{18}H_{21}ON = C_6H_5\cdot[CH_2]_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[ε-Chlor-n-amyl]-benzamid beim Erwärmen mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (v. Braun, *B.* **43**, 2848; Merck, D.R.P. 238959; *C.* **1911** II, 1284; *Frdl.* **10**, 1313). Aus ε-Phenyl-n-amylamin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. B.). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 60° (v. B.). Kp_{15}: 273—275° (v. B.; M.).

ε-Dimethylamino-α-[4-nitro-phenyl]-pentan, Dimethyl-[ε-(4-nitro-phenyl)-n-amyl]-amin $C_{13}H_{20}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot[CH_2]_5\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-1-[ε-chlor-n-amyl]-benzol und Dimethylamin in Alkohol (v. Braun, Deutsch, *B.* **45**, 2521). Neben anderen Produkten beim Nitrieren von ε-Dimethylamino-α-phenyl-pentan (v. B., D.). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 190—192°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure ε-Dimethylamino-α-[4-amino-phenyl]-pentan. — Pikrat $C_{13}H_{20}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 185°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

2. ***2-Amino-1-tert.-amyl-benzol, 2-tert.-Amyl-anilin, β-Methyl-β-[2-amino-phenyl]-butan*** $C_{11}H_{17}N = C_2H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

2-Dimethylamino-1-tert.-amyl-benzol, N.N-Dimethyl-2-tert.-amyl-anilin $C_{13}H_{21}N = C_2H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Natriumamalgam auf das Chlormethylat des 1.2.3.3-Tetramethyl-indolins (v. Braun, Heider, Neumann, *B.* **49**, 2620). — Kp_{23}: 122—123°. — $C_{13}H_{21}N + HCl$. Wird bei 150° rosa, schmilzt bei 164° zu einer violetten Flüssigkeit. Leicht löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{13}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 182°.

3. ***[γ-Amino-β.β-dimethyl-propyl]-benzol, γ-Amino-β.β-dimethyl-α-phenyl-propan, β.β-Dimethyl-γ-phenyl-propylamin*** $C_{11}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge neben β.β-Dimethyl-γ-phenyl-propylalkohol bei der Reduktion von α.α-Dimethyl-β-phenyl-propionsäureamid mit Natrium und Alkohol (Haller, Bauer, *A. ch.* [9] **9**, 17). — Bewegliche Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. Kp_{125}: 125—126° [1]). — Carbonat. F: ca. 85°. — $2C_{11}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. F: ca. 170° (Zers.).

4. ***6-Amino-1.2.3.4.5-pentamethyl-benzol, 2.3.4.5.6-Pentamethyl-anilin*** $C_{11}H_{17}N = (CH_3)_5C_6\cdot NH_2$ *(S. 1182)*. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem symm. m-Xylidin mit 3 Mol Methanol im Rohr auf 250° (Dimroth, Leichtlin, Friedemann, *B.* **50**, 1543).

7. Amine $C_{12}H_{19}N$.

1. ***1[6]-Amino-1-n-hexyl-benzol, ζ-Amino-α-phenyl-hexan, ζ-Phenyl-n-hexylamin*** $C_{12}H_{19}N = C_6H_5\cdot[CH_2]_6\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von ε-Phenyl-n-capronsäurenitril mit Natrium und Alkohol (v. Braun, *B.* **44**, 2874). — Kp_{15}: 144—146°. Unlöslich in Wasser. Zieht an der Luft Feuchtigkeit und Kohlensäure an. — $C_{12}H_{19}N + HCl + AuCl_3$. F: 71—72°. Schwer löslich in Wasser. — $2C_{12}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Schwärzt

[1]) Die Angabe Kp_{125} im Original ist wohl durch Druckfehler entstellt; vermutlich muß es $Kp_{12,5}$ heißen.

sich bei 200°; schmilzt zwischen 216° und 220° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{12}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 99—100°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Trimethyl-[ζ-phenyl-n-hexyl]-ammoniumhydroxyd $C_{15}H_{27}ON = C_6H_5 \cdot [CH_2]_6 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{15}H_{26}N \cdot I$. Krystalle (aus Wasser). F: 172° (v. Braun, *B.* **44**, 2875). Leicht löslich in heißem Wasser.

ζ-Benzamino-α-phenyl-hexan, Benzoyl-[ζ-phenyl-n-hexylamin] $C_{19}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot [CH_2]_6 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus ζ-Phenyl-n-hexylamin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. Braun, *B.* **44**, 2875). — F: 59—61°.

2. ***1-Methyl-2-[γ-amino-β.β-dimethyl-propyl]-benzol, γ-Amino-β.β-dimethyl-α-o-tolyl-propan, β.β-Dimethyl-γ-o-tolyl-propylamin*** $C_{12}H_{19}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge neben β.β-Dimethyl-γ-o-tolyl-propylalkohol bei der Reduktion von α.α-Dimethyl-β-o-tolyl-propionsäureamid mit Natrium und Alkohol (Haller, Bauer, *C. r.* **153**, 26; *A. ch.* [9] **9**, 22). — Kp_{13}: 129—130°. Zieht an der Luft begierig Kohlensäure an. — $2C_{12}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgelbe Krystalle.

3. ***1-Methyl-3-[γ-amino-β.β.dimethyl-propyl]-benzol, γ-Amino-β.β-dimethyl-α-m-tolyl-propan, β.β-Dimethyl-γ-m-tolyl-propylamin*** $C_{12}H_{19}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge neben β.β-Dimethyl-γ-m-tolyl-propylalkohol bei der Reduktion von α.α-Dimethyl-β-m-tolyl-propionsäureamid mit Natrium und Alkohol (Haller, Bauer, *C. r.* **153**, 27; *A. ch.* [9] **9**, 23). — Kp_{15}: 134—135°. — $2C_{12}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$.

8. **1^7-Amino-1-n-heptyl-benzol, η-Amino-α-phenyl-heptan, η-Phenyl-n-heptylamin** $C_{13}H_{21}N = C_6H_5 \cdot [CH_2]_7 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von ζ-Phenyl-önanthsäurenitril mit Natrium und Alkohol (v. Braun, *B.* **44**, 2879). — Basisch riechende Flüssigkeit. Kp_{16}: 159—160°. Fast unlöslich in Wasser. Zieht an der Luft begierig Kohlensäure an. — $C_{13}H_{21}N + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Blättchen. F: 103°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $2C_{13}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Schwärzt sich von 200° ab; F: 210—213° (Zers.). Kaum löslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{13}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 120—122°. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther und Wasser.

Trimethyl-[η-phenyl-n-heptyl]-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{29}ON = C_6H_5 \cdot [CH_2]_7 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus η-Phenyl-n-heptylamin und Methyljodid oder aus [η-Jod-n-heptyl]-benzol und Trimethylamin (v. Braun, *B.* **44**, 2879). — Krystalle (aus Wasser). F: 164°. Leicht löslich in heißem Wasser.

5. Monoamine $C_nH_{2n-7}N$.

1. 1^2-Amino-1-vinyl-benzol, ω-Amino-styrol, β-Phenyl-vinylamin, Styrylamin $C_8H_9N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot NH_2$.

Styrylisocyanat $C_9H_7ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot N:CO$ *(S. 1188)*. Bei zweitägigem Erhitzen mit l-Menthol auf 130° entsteht Carbamidsäure-l-menthylester (Forster, Stötter, *Soc.* **99**, 1339).

2. Amine $C_9H_{11}N$.

1. ***1^1-Amino-1-propenyl-benzol, α-Amino-α-phenyl-α-propylen*** $C_9H_{11}N = C_6H_5 \cdot C(NH_2):CH \cdot CH_3$ ist desmotrop mit Äthylphenylketimid $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 160).

α-[α-Äthyl-benzalamino]-α-phenyl-α-propylen, α-[α-Phenyl-propylidenamino]-α-phenyl-α-propylen $C_{18}H_{19}N = C_6H_5 \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot N:C(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthylphenylketimid durch Erhitzen auf 115° im Wasserstoff-Strom oder besser auf 180° unter vermindertem Druck (Moureu, Mignonac, *C. r.* **158**, 1396; *A. ch.* [9] **14**, 349). — Grünlichgelbes, zähes Öl. $Kp_{2,5}$: 158—158,5°; Kp_6: 171—172°; Kp_{13}: 200°. $D_4^{20,5}$: 1,0272. $n_D^{20,5}$: 1,5987. — Entfärbt Brom. Wird durch verd. Salzsäure, sehr langsam auch durch Wasser, in Propiophenon und Ammoniak gespalten. Ist gegen Äthylmagnesiumbromid beständig.

2. ***1^3-Amino-1-propenyl-benzol, γ-Amino-α-phenyl-α-propylen, γ-Phenyl-allylamin, Cinnamylamin*** $C_9H_{11}N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 1189)*. Bei der Einw.

von Soda auf Cinnamylamin-hydrochlorid in wäßr. Lösung entsteht das Cinnamylaminsalz der Cinnamylcarbamidsäure (EMDE, *Ar.* **249**, 98).

Dimethylcinnamylamin $C_{11}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 1189)*. *B.* Aus Cinnamylbromid und Dimethylamin in Benzol im Rohr bei 100° (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 85). — Kp_7: 100—101°. — Liefert mit Bromcyan in Äther Dimethylcyanamid, Cinnamylbromid und Dimethyldicinnamylammoniumbromid. — Pikrat. F: 110°. Leicht löslich in Alkohol.

Trimethylcinnamylammoniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ *(S. 1189)*. *B.* {Das Chlorid entsteht aus Cinnamylchlorid .... EMDE, *Ar.* **244**, 276}; **249**, 103). Das Bromid entsteht aus Cinnamylbromid und Trimethylamin in Alkohol beim Erwärmen (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 83). — Die verdünnte wäßrige Lösung der freien Base spaltet bei mehrstündigem Kochen nur geringe Mengen Trimethylamin ab; stärkere Zersetzung tritt ein, wenn das Wasser abdestilliert wird (E.). — Chlorid. Sehr hygroskopische Nadeln. F: ca. 156° (in geschlossener Capillare) (E.). Die Lösung in wenig Wasser ist klar, während die verdünnte wäßrige Lösung infolge Zersetzung trübe ist. — Bromid $C_{12}H_{18}N\cdot Br$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 165° (v. BR., K.). Leicht löslich in Alkohol.

Diäthylcinnamylamin $C_{13}H_{19}N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Reduktion von Diäthyldicinnamylammoniumchlorid mit Natriumamalgam in Wasser (EMDE, SCHELLBACH, *Ar.* **249**, 119). — Eigentümlich riechende Flüssigkeit. Kp_{765}: 263—265°. — $2C_{13}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 208°. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser.

Diäthylallylcinnamylammoniumhydroxyd $C_{16}H_{25}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Diäthylcinnamylamin und Allyljodid (EMDE, SCHELLBACH, *Ar.* **249**, 120). — Das Jodid wird in wäßr. Lösung durch Natriumamalgam in α-Phenyl-α-propylen und Diäthylallylamin gespalten. — Jodid $C_{16}H_{24}N\cdot I$. Nadeln. F: 106°. Leicht löslich in Wasser. — $2C_{16}H_{24}N\cdot Cl + PtCl_4$. F: 157°.

Diäthylbenzylcinnamylammoniumhydroxyd $C_{20}H_{27}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht durch Kochen von Diäthylcinnamylamin und Benzylchlorid (EMDE, SCHELLBACH, *Ar.* **249**, 122). — Das Chlorid wird in wäßr. Lösung durch Natriumamalgam in α-Phenyl-α-propylen und Diäthylbenzylamin gespalten. — Chlorid $C_{20}H_{26}N\cdot Cl$. Nadeln. F: 161°. — $2C_{20}H_{26}N\cdot Cl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Nädelchen (aus Wasser). F: 149°.

Dimethyldicinnamylammoniumhydroxyd $C_{20}H_{25}ON = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2)_2N(CH_3)_2\cdot OH$ *(S. 1190)*. *B.* Das Bromid entsteht bei der Einw. von Bromcyan auf Dimethylcinnamylamin in Äther (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 85). — $2C_{20}H_{24}N\cdot Cl + PtCl_4$. Käsiger Niederschlag. F: 102° (v. B., K., *B.* **51**, 85 Anm.). Kaum löslich in Wasser.

Diäthyldicinnamylammoniumhydroxyd $C_{22}H_{29}ON = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2)_2N(C_2H_5)_2\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Cinnamylchlorid und Diäthylamin (EMDE, SCHELLBACH, *Ar.* **249**, 119). — Das Chlorid wird in wäßr. Lösung durch Natriumamalgam in α-Phenyl-α-propylen und Diäthylcinnamylamin gespalten. — Chlorid $C_{22}H_{28}N\cdot Cl$.

Tetracinnamylammoniumhydroxyd $C_{36}H_{37}ON = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2)_4N\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen Tricinnamylamin und Cinnamylchlorid unter Ausschluß von Feuchtigkeit (EMDE, *Ar.* **249**, 96). Das Chlorid entsteht bei der Einw. von Ammoniak auf Cinnamylchlorid (E., *Ar.* **249**, 97, 99). — Krystalle. F: 146°. Zersetzt sich bei etwa 165° und geht in ein weißes Pulver vom Schmelzpunkt 170° über. Zerfließt an der Luft. — Chlorid $C_{36}H_{36}N\cdot Cl$. Krystalle. F: 199° (E.). Unlöslich in Wasser, Benzol, Petroläther und Äther, sehr wenig löslich in Essigester, leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Eisessig. — Bromid $C_{36}H_{36}N\cdot Br$. Nadeln (aus Alkohol). F: 205° (E.). — Jodid $C_{36}H_{36}N\cdot I$. F: 176° (EMDE, FRANKE, *Ar.* **247**, 338; E., *Ar.* **249**, 102). — Nitrat $C_{36}H_{36}N\cdot NO_3$. Nadeln. F: 204° (Zers.) (E.).

Cinnamylcarbamidsäure $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2H$. *B.* Das Cinnamylaminsalz entsteht durch Einw. von Soda auf Cinnamylamin-hydrochlorid in wäßr. Lösung (EMDE, *Ar.* **249**, 98). — Cinnamylaminsalz $C_{10}H_{11}O_2N + C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot NH_2$. Schuppen. F: 125°. Verflüchtigt sich allmählich bei gewöhnlicher Temperatur.

3. *1¹-Amino-1-methyl-2-vinyl-benzol, 2-Vinyl-benzylamin* $C_9H_{11}N = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$.

Dimethyl-[2-vinyl-benzyl]-amin $C_{11}H_{15}N = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 1191)*. *B.* Durch Behandeln von 2.2-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumchlorid mit Natriumamalgam in Wasser (EMDE, *A.* **391**, 98). Bei der Destillation einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 2.2-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd (E., *A.* **391**, 100). Bei

der Destillation von 2.2-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd unter vermindertem Druck (v. BRAUN, *B.* **50**, 45). — Nach Benzylamin riechendes Öl. Kp_{754}: 216° bis 218° (korr.) (E.); Kp_{17}: 102° (v. B.). — Gibt mit Bromcyan in Äther unter Eiskühlung o-Vinyl-benzylbromid, Dimethylcyanamid und Dimethyl-bis-[2-vinyl-benzyl]-ammoniumbromid (v. B.). — $C_{11}H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 165° (E.). — $2C_{11}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 184° (Zers.) (E.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 105° (E.).

Trimethyl-[2-vinyl-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ *(S. 1191)*. *B.* Das Bromid entsteht aus o-Vinyl-benzylbromid und Trimethylamin in Alkohol (v. BRAUN, *B.* **49**, 2634). Das Jodid entsteht aus Dimethyl-[2-vinyl-benzyl]-amin und Methyljodid in Äther (EMDE, *A.* **391**, 99). — Das Chlorid liefert bei der Behandlung mit Natriumamalgam in Wasser o-Methyl-styrol (E.). — Bromid $C_{12}H_{18}N\cdot Br$. Krystalle. F: 215° (v. B.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol. — Jodid $C_{12}H_{18}N\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 199° (E.). Löslich in 20 Tln. siedendem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol. — $C_{12}H_{18}N\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Schuppen (aus verd. Salzsäure). F: 171—172° (E.). Schwer löslich in Wasser. — $2C_{12}H_{18}N\cdot Cl + PtCl_4$. Schmilzt bei 235° unter Zersetzung (E.; v. B.). Schwer löslich in Wasser (E.). — Pikrat. Nadeln (aus Wasser). F: 165° (E.). Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Methyl-äthyl-[2-vinyl-benzyl]-amin $C_{12}H_{17}N = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Destillation von 2-Methyl-2-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd im Vakuum (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 102). — Ziemlich dicke Flüssigkeit. Kp_{17}: 105—107°. — $2C_{12}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 134°. Leicht löslich in heißem Wasser.

Dimethyl-äthyl-[2-vinyl-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Methyl-äthyl-[2-vinyl-benzyl]-amin und Methyljodid (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 103). — Jodid $C_{13}H_{20}N\cdot I$. F: 166—167°. Leicht löslich in Alkohol.

Dimethyl-bis-[2-vinyl-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{20}H_{25}ON = (CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2N(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht bei der Einw. von Bromcyan auf Dimethyl-[2-vinyl-benzyl]-amin unter Eiskühlung (v. BRAUN, *B.* **50**, 46). — Bromid $C_{20}H_{24}N\cdot Br$. Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). F: 178—179°. Leicht löslich in Alkohol.

4. ***2-Amino-hydrinden, 2-Amino-indan, Hydrindamin-(2)*** $C_9H_{11}N = C_6H_4{<}{\substack{CH_2\\CH_2}}{>}CH\cdot NH_2$ *(S. 1196)*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Hydrinden-carbonsäure-(2)-hydrazid durch Behandeln mit Amylnitrit und alkoh. Salzsäure und Erhitzen des entstandenen Öls mit konz. Salzsäure auf 150° unter Druck (KENNER, MATHEWS, *Soc.* **105**, 746). Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von Hydrindyl-(2)-carbamidsäureäthylester mit konz. Salzsäure auf 150° unter Druck (K., M.). — Öl. Kp_{753}: 229,5°. An der Luft wenig beständig. — $C_9H_{11}N + HCl$. Tafeln (aus konz. Salzsäure). F: 240—241°. Äußerst leicht löslich in Wasser. Physiologische Wirkung: K., M. — $2C_9H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). Schmilzt nicht unterhalb 300°. — Pikrat. Gelbe Prismen. F: 239° (Zers.).

2-Acetamino-hydrinden, N-Acetyl-hydrindamin-(2) $C_{11}H_{13}ON = C_6H_4{<}{\substack{CH_2\\CH_2}}{>}CH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 126—127° (KENNER, MATHEWS, *Soc.* **105**, 747).

2-Benzamino-hydrinden, N-Benzoyl-hydrindamin-(2) $C_{16}H_{15}ON = C_6H_4{<}{\substack{CH_2\\CH_2}}{>}CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Hydrindamin-(2) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (KENNER, MATHEWS, *Soc.* **105**, 747). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 155°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Hydrindyl-(2)-carbamidsäureäthylester $C_{12}H_{15}O_2N = C_6H_4{<}{\substack{CH_2\\CH_2}}{>}CH\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge beim Behandeln von Hydrinden-carbonsäure-(2)-hydrazid mit Amylnitrit und alkoh. Salzsäure (KENNER, MATHEWS, *Soc.* **105**, 746). — Tafeln (aus Petroläther). F: 67°. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 150° Hydrindamin-(2).

N-Phenyl-N'-[hydrindyl-(2)]-thioharnstoff $C_{16}H_{16}N_2S = C_6H_4{<}{\substack{CH_2\\CH_2}}{>}CH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. Prismen. F: 182° (KENNER, MATHEWS, *Soc.* **105**, 747). Schwer löslich in Alkohol.

2 - Chlor - toluol - sulfonsäure - (4) - [hydrindyl - (2) - amid] $C_{16}H_{16}O_2NClS$ = $C_6H_4<_{CH_2}^{CH_2}>CH\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 139—140° (KENNER, MATHEWS, *Soc.* 105, 748).

5. ***4-Amino-hydrinden, 4-Amino-indan*** $C_9H_{11}N = H_2C<_{CH_2}^{CH_2}>C_6H_3\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-hydrinden mit Eisenpulver und Essigsäure (v. BRAUN, ARKUSZEWSKI, KÖHLER, *B.* 51, 292). — Liefert beim Erwärmen mit Methyljodid und 10%iger Sodalösung auf dem Wasserbad 4-Dimethylamino-hydrinden.

4-Dimethylamino-hydrinden $C_{11}H_{15}N = H_2C<_{CH_2}^{CH_2}>C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Amino-hydrinden mit Methyljodid und 10%iger Sodalösung auf dem Wasserbad (v. BRAUN, ARKUSZEWSKI, KÖHLER, *B.* 51, 292). — Öl. Kp_{20}: 130—131°. — Gibt beim Nitrieren in konz. Schwefelsäure ein gelbes, nicht krystallisierendes Öl (v. B., A., K., *B.* 51, 295). Beim Erwärmen mit Benzaldehyd und Zinkchlorid und nachfolgenden Behandeln mit Chloranil tritt eine grüne Färbung auf. — $2C_{11}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelb. F: 185° bis 186°. — Pikrat. Hellgelbe Krystalle. F: 147°. Schwer löslich in Alkohol.

Trimethyl - [hydrindyl - (4)] - ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON$ = $H_2C<_{CH_2}^{CH_2}>C_6H_3\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei längerem Aufbewahren von 4-Dimethylamino-hydrinden mit Methyljodid (v. BRAUN, ARKUSZEWSKI, KÖHLER, *B.* 51, 294). — Jodid $C_{12}H_{18}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 202°.

6. ***5-Amino-hydrinden, 5-Amino-indan*** $C_9H_{11}N = H_2C<_{CH_2}^{CH_2}>C_6H_3\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-hydrinden mit Eisenpulver und Essigsäure (v. BRAUN, ARKUSZEWSKI, KÖHLER, *B.* 51, 292). Entsteht in geringer Menge bei der Kondensation von 4-Benzamino-1-[γ-chlor-propyl]-benzol mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und nachfolgenden Verseifung mit Salzsäure bei 150° (v. B., DEUTSCH, KOSCIELSKI, *B.* 46, 1517). — Liefert beim Erwärmen mit Methyljodid und 10%iger Sodalösung auf dem Wasserbad Trimethyl-[hydrindyl-(5)]-ammoniumjodid.

5-Dimethylamino-hydrinden $C_{11}H_{15}N = H_2C<_{CH_2}^{CH_2}>C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen von Trimethyl-[hydrindyl-(5)]-ammoniumjodid im Vakuum auf ca. 180° (v. BRAUN, ARKUSZEWSKI, KÖHLER, *B.* 51, 294). — Flüssigkeit. Kp_{16}: 136—138°. — Gibt bei der Nitrierung in konz. Schwefelsäure x-Nitro-5-dimethylamino-hydrinden. Bei der Einw. von Formaldehyd und Salzsäure entsteht 6-Dimethylamino-5-oxymethyl-hydrinden. Gibt beim Erwärmen mit Benzaldehyd und Zinkchlorid und nachfolgenden Behandeln mit Chloranil eine grüne Färbung. — $2C_{11}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelb. Zersetzt sich bei 170—175°. Sehr wenig löslich in Wasser. — Pikrat. Rotgelb. F: 160—161°. Schwer löslich in Alkohol.

Trimethyl - [hydrindyl - (5)] - ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON$ = $H_2C<_{CH_2}^{CH_2}>C_6H_3\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 5-Amino-hydrinden durch Erwärmen mit Methyljodid und 10%iger Sodalösung auf dem Wasserbad (v. BRAUN, ARKUSZEWSKI, KÖHLER, *B.* 51, 292) oder aus 5-Dimethylamino-hydrinden und Methyljodid (v. B., A., K., *B.* 51, 295). — Jodid $C_{12}H_{18}N\cdot I$. Blättchen. F: 190°. Leicht löslich in Alkohol. Gibt beim Erhitzen im Vakuum auf ca. 180° 5-Dimethylamino-hydrinden.

5-Benzamino-hydrinden $C_{16}H_{15}ON = H_2C<_{CH_2}^{CH_2}>C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 161° (v. BRAUN, DEUTSCH, KOSCIELSKI, *B.* 46, 1518), 137° (BORSCHE, POMMER, *B.* 54, 110). Sehr wenig löslich in Alkohol (v. B., D., K.).

N.N'-Di-[hydrindyl-(5)]-thioharnstoff $C_{19}H_{20}N_2S$ = $H_2C<_{CH_2}^{CH_2}>C_6H_3\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_3<_{CH_2}^{CH_2}>CH_2$. *B.* Aus 5-Amino-hydrinden durch Einw. von Schwefelkohlenstoff und Wasserstoffperoxyd (v. BRAUN, ARKUSZEWSKI, KÖHLER, *B.* 51, 292). — Krystalle (aus Alkohol + Petroläther). F: 118°.

x-Nitro-5-dimethylamino-hydrinden $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_9H_8(NO_2)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Nitrierung von 5-Dimethylamino-hydrinden in konz. Schwefelsäure (v. BRAUN, ARKUSZEWSKI, KÖHLER, *B.* 51, 295). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 85—86°.

3. Amine $C_{10}H_{13}N$.

1. ***1¹-Amino-1-[buten-(1¹)-yl]-benzol, α-Amino-α-phenyl-α-butylen*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_5\cdot C(NH_2):CH\cdot CH_2\cdot CH_3$ ist desmotrop mit Propylphenylketimid $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 167).

α-[α-Phenyl-butylidenamino]-α-phenyl-α-butylen $C_{20}H_{23}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch mehrtägiges Erhitzen von Propylphenylketimid bis auf 180° unter vermindertem Druck (MOUREU, MIGNONAC, *C. r.* **159**, 151; *A. ch.* [9] **14**, 357). — Grünlichgelbe Flüssigkeit. $Kp_{12,5}$: 200°. D_4^{20}: 0,9958. n_D^{20}: 1,5809. — Wird beim Erhitzen mit verd. Salzsäure in Propylphenylketon und Ammoniak gespalten.

2. ***[α-Amino-β-methyl-propenyl]-benzol, α-Amino-β-methyl-α-phenyl-α-propylen*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_5 \cdot C(NH_2):C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit Isopropylphenylketimid $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH(CH_3)_2$ (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 169).

α-[α-Phenyl-isobutylidenamino]-β-methyl-α-phenyl-α-propylen $C_{20}H_{23}N = (CH_3)_2C:C(C_6H_5) \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch mehrtägiges Erhitzen von Isopropylphenylketimid bis auf 180° unter vermindertem Druck (MOUREU, MIGNONAC, *C. r.* **159**, 151; *A. ch.* [9] **14**, 357). — Grünlichgelbe Flüssigkeit. Kp_4: 144—145°.

3. ***4¹-Amino-1-methyl-4-propenyl-benzol, α-Amino-α-p-tolyl-α-propylen*** $C_{10}H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):CH \cdot CH_3$ ist desmotrop mit Äthyl-p-tolyl-ketimid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot C_2H_5$ (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 170).

α-[α-p-Tolyl-propylidenamino]-α-p-tolyl-α-propylen $C_{20}H_{23}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot N:C(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch mehrtägiges Erhitzen von Äthyl-p-tolylketimid bis auf 180° unter vermindertem Druck (MOUREU, MIGNONAC, *C. r.* **159**, 151; *A. ch.* [9] **14**, 359). — Grünlichgelbe Flüssigkeit. $Kp_{2,5}$: 178—179°. — Wird beim Erhitzen mit verd. Salzsäure in Äthyl-p-tolyl-keton und Ammoniak gespalten.

4. ***[α-Amino-benzyl]-cyclopropan, α-Cyclopropyl-benzylamin*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot HC\langle{CH_2 \atop CH_2}$. *B.* Durch Reduktion von Cyclopropyl-phenyl-ketoxim mit Natrium in siedender alkoholischer Lösung (KISHNER, Ж. **43**, 1169; *C.* **1912** I, 1458). — Kp_{749}: 234,7—235°. D_0^0: 0,9996 bezw. 1,0019; D_0^{20}: 0,9843. n_D: 1,5353—1,5360. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Cyclopropyl-phenyl-keton. — $C_{10}H_{13}N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 220—221°. — $2C_{10}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 177° (Zers.).

N-Phenyl-N'-[α-cyclopropyl-benzyl]-thioharnstoff $C_{17}H_{18}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot HC\langle{CH_2 \atop CH_2}$. Nadeln (aus Methanol). F: 124° (KISHNER, Ж. **43**, 1171; *C.* **1912** I, 1458).

5. ***5-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthylamin-(1), ar. Tetrahydro-α-naphthylamin*** $C_{10}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (*S. 1197*). *B.* {Durch Reduktion einer Lösung von 15 g α-Naphthylamin .... (BAMBERGER, ALTHAUSSE, *B.* **21**, 1789)}; vgl. a. GREEN, ROWE, *Soc.* **113**, 957). Durch Reduktion von α-Naphthylamin in Solventnaphtha mit Natrium und Alkohol bei 130° oder mit Natrium und Methanol bei 130—140° (BAYER & Co., D. R. P. 305347; *C.* **1918** I, 977; *Frdl.* **13**, 312). — Viscosität bei 130°: 0,0118 g/cmsec (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1015). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{10}H_{13}N + C_6H_3O_6N_3$. Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 113° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 786). — Neutrales Salz der d-Camphersäure. $[\alpha]_D^{20}$: +16,9° (in Alkohol; c = 5) (HILDITCH, *Soc.* **99**, 228). — Salz der [d-Campher]-π-sulfonsäure $C_{10}H_{13}N + C_{10}H_{16}O_4S + 4^1/_2H_2O$. Krystalle. F: ca. 128—132° (H., *Soc.* **99**, 228, 237). $[\alpha]_D^{20}$: +19,9° (in Chloroform; c = 5). Färbt sich an der Luft dunkelblau.

Methyl-[ar.-tetrahydro-α-naphthylamin] $C_{11}H_{15}N = C_{10}H_{11} \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von N-Methyl-N-cyan-[ar.-tetrahydro-α-naphthylamin] mit 25%iger Salzsäure (v. BRAUN, ARKUSZEWSKI, KÖHLER, *B.* **51**, 287). — Blaßgelbe Flüssigkeit. Kp_{12}: 150—152°. — Liefert mit salpetriger Säure ein gelbes öliges Nitrosamin. — Pikrat. Rotgelbes Krystallpulver. Färbt sich bei 171° schwarz, schmilzt bei 174°. Leicht löslich in Alkohol.

Dimethyl-[ar.-tetrahydro-α-naphthylamin] $C_{12}H_{17}N = C_{10}H_{11} \cdot N(CH_3)_2$ (*S. 1197*). Kp_{16}: 131—131,5° (v. BRAUN, ARKUSZEWSKI, KÖHLER, *B.* **51**, 286). — Gibt mit Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 4-Dimethylamino-1-oxymethyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin. Gibt in salzsaurer Lösung mit sodaalkalischer p-Diazobenzolsulfonsäure einen Farbstoff vom Helianthin-Typus.

[2.4-Dinitro-phenyl]-[ar.-tetrahydro-α-naphthylamin] $C_{16}H_{15}O_4N_3 = C_{10}H_{11} \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus ar. Tetrahydro-α-naphthylamin, 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Natriumacetat (GREEN, ROWE, *Soc.* **113**, 957, 972). — Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 134°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Eisessig, schwer in heißem, sehr wenig in kaltem Alkohol. — Die gelbe alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Natronlauge tiefrot.

Acetyl-[ar.-tetrahydro-α-naphthylamin] $C_{12}H_{15}ON = C_{10}H_{11} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 1197).* Liefert mit 1 Mol Salpetersäure (D: 1,4) in 100%iger Schwefelsäure bei —10° als Hauptprodukt 8-Nitro-5-acetamino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (GREEN, ROWE, *Soc.* **113**, 959; vgl. SCHROETER, *A.* **426**, 30; Tetralin-Ges., D. R. P. 326486; *C.* **1921** II, 72; *Frdl.* **13**, 319). Gibt mit 2 Mol Salpetersäure (D: 1,4) in 100%iger Schwefelsäure bei —10° 6.8-Dinitro-5-acetamino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (G., R.).

ar. Tetrahydro-α-naphthylharnstoff $C_{11}H_{14}ON_2 = C_{10}H_{11} \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus ar. Tetrahydro-α-naphthylamin-hydrochlorid und Kaliumcyanat in Wasser (SCHROETER, THOMAS, *H.* **101**, 271). — Blättchen (aus Alkohol). Erweicht bei 198°; schmilzt bei raschem Erhitzen bei 212°. Löslich in konz. Salzsäure.

N-Methyl-N-cyan-[ar.-tetrahydro-α-naphthylamin], Methyl-[ar.-tetrahydro-α-naphthyl]-cyanamid $C_{12}H_{14}N_2 = C_{10}H_{11} \cdot N(CH_3) \cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von Dimethyl-[ar.-tetrahydro-α-naphthylamin] mit Bromcyan auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (v. BRAUN, ARKUSZEWSKI, KÖHLER, *B.* **51**, 287). — Wurde nicht rein erhalten. Zähe Flüssigkeit. Kp_7: 179—180°. — Liefert beim Kochen mit 25%iger Salzsäure Methyl-[ar.-tetrahydro-α-naphthylamin].

N-Methyl-N'-phenyl-N-[ar.-tetrahydro-α-naphthyl]-thioharnstoff $C_{18}H_{20}N_2S = C_{10}H_{11} \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylsenföl und Methyl-[ar.-tetrahydro-α-naphthylamin] auf dem Wasserbad (v. BRAUN, ARKUSZEWSKI, KÖHLER, *B.* **51**, 287). — Blättchen (aus Äther). F: 113°. Leicht löslich in Äther.

8-Nitro-5-amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 4-Nitro-5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 8-Nitro-5-acetamino-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin mit alkoh. Natronlauge (GREEN, ROWE, *Soc.* **113**, 960). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 116°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. Löst sich leicht in verd. Säuren. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 5.8-Diamino-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin. Diazotiertes 4-Nitro-5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(1) gibt mit β-Naphthol in alkal. Lösung einen orangeroten Farbstoff, mit Salicylsäure einen orangebraunen Beizenfarbstoff. — $KC_{10}H_{11}O_2N_2$. Orangeroter Niederschlag. Wird durch Wasser zersetzt. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). Wird durch Wasser zersetzt.

NH_2; H_2C, CH_2, H_2C, CH_2; NO_2

8-Nitro-5-acetamino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin $C_{12}H_{14}O_3N_2 = C_{10}H_{10}(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol Acetyl-[ar.-tetrahydro-α-naphthylamin] und 1 Mol Salpetersäure (D: 1,4) in 100%iger Schwefelsäure bei —10° (GREEN, ROWE, *Soc.* **113**, 959). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 178°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Eisenpulver in essigsaurer Lösung 5-Amino-8-acetamino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin. Gibt bei weiterer Nitrierung 6.8-Dinitro-5-acetamino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin.

6.8-Dinitro-5-amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 2.4-Dinitro-5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_{11}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 6.8-Dinitro-5-acetamino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin mit Schwefelsäure auf 50° (GREEN, ROWE, *Soc.* **113**, 962). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 181°. Löst sich in verd. Alkalien mit roter Farbe. — $KC_{10}H_{10}O_4N_3$. Blaugrünes Pulver. Verpufft beim Erhitzen. Löst sich mit roter Farbe in überschüssiger alkoholischer Kalilauge.

NH_2; H_2C, CH_2, NO_2, H_2C, CH_2; NO_2

6.8-Dinitro-5-acetamino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin $C_{12}H_{13}O_5N_3 = C_{10}H_9(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol Salpetersäure (D: 1,4) auf 1 Mol Acetyl-[ar.-tetrahydro-α-naphthylamin] in 100%iger Schwefelsäure bei —10° (GREEN, ROWE, *Soc.* **113**, 961). Durch Nitrierung von 8-Nitro-5-acetamino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (G., R.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202°.

6. ***6-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthylamin-(2), ar. Tetrahydro-β-naphthylamin*** $C_{10}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel.

H_2C, CH_2, NH_2, H_2C, CH_2

ar. Tetrahydro-β-naphthylharnstoff $C_{11}H_{14}ON_2 = C_{10}H_{11} \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus ar. Tetrahydro-β-naphthylamin-hydrochlorid und Kaliumcyanat in Wasser, neben anderen Produkten (SCHROETER, THOMAS, *H.* **101**, 272). — Nadeln (aus Wasser). F: 134° (Zers.).

7. ***1-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthylamin-(1), ac. Tetrahydro-α-naphthylamin*** $C_{10}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 1200)*. *B.* In geringer Menge bei der Reduktion von α-Naphthylamin mit Natrium in siedendem Amylalkohol, neben viel ar. Tetrahydro-α-naphthylamin (GREEN, ROWE, *Soc.* **113**, 957).

$C_6H_4 \lessgtr \begin{matrix} CH(NH_2)\cdot CH_2 \\ CH_2 \text{———} CH_2 \end{matrix}$

[2.4-Dinitro-phenyl]-[ac.-tetrahydro-α-naphthylamin] $C_{16}H_{15}O_4N_3 = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus ac. Tetrahydro-α-naphthylamin, 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Natriumacetat (GREEN, ROWE, *Soc.* **113**, 957, 973). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 121°. In Alkohol leichter löslich als das isomere Derivat des ar. Tetrahydro-α-naphthylamins. — Die gelbe alkoholische Lösung färbt sich bei Zusatz von Natronlauge orangerot.

ac. Tetrahydro-α-naphthylharnstoff $C_{11}H_{14}ON_2 = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus ac. Tetrahydro-α-naphthylamin-hydrochlorid und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (SCHROETER, THOMAS, *H.* **101**, 274). Beim Kochen des Kaliumsalzes der ac. Tetrahydro-α-naphthylglucuronsäure (Syst. No. 2617) mit Harnstoff und Schwefelsäure (POHL, RAWICZ, *H.* **104**, 100). Nach Verfütterung von Tetralin an Tiere findet sich ac. Tetrahydro-α-naphthylharnstoff, wohl aus ac. Tetrahydro-α-naphthylglucuronsäure entstanden, im aufgearbeiteten Harn (SCH., TH., *H.* **101**, 269; P., R., *H.* **104**, 98, 100). — Krystalle (aus Alkohol). F: 210,5° (korr.) (SCH., TH.), 215° (korr.) (P., R.). Ist unzersetzt sublimierbar (P., R.). Leicht löslich in heißem, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, Essigester und Chloroform (SCH., TH.), löslich in Äther und siedendem Wasser (P., R.), schwer löslich in Aceton, unlöslich in Wasser, Petroläther und Benzol (SCH., TH.). Löst sich in kalter konzentrierter Essigsäure und Salzsäure; unlöslich in wäßr. Alkalien (SCH., TH.; P., R.). — Liefert beim vorsichtigen Erwärmen mit verd. Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit Wasser auf 150° eine bei 286° schmelzende, stickstofffreie, in Wasser unlösliche Verbindung und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$(?) [F: 8°; Kp: 214°] (P., R.).

8. ***2-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthylamin-(2), ac. Tetrahydro-β-naphthylamin*** $C_{10}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4 \lessgtr \begin{matrix} CH_2\cdot CH\cdot NH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}$

a) ***dl-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin*** $C_{10}H_{13}N = C_{10}H_{11}\cdot NH_2$ *(S. 1200)*. Zur *Darst.* nach BAMBERGER, KITSCHELT (*B.* **23**, 876) vgl. Organic Syntheses Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 486. — Kp_{20}: 140—140,5° (korr.); Kp_{12}: 127,3—128° (korr.) (CLOETTA, WASER, *Ar. Pth.* **73**, 401); Kp_8: 118,5° (Org. Synth.). Viscosität bei 130°: 0,0108 g/cmsec (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1015). — Über die physiologische Wirkung von ac. Tetrahydro-β-naphthylamin und seinen Salzen vgl. ROHDE bei A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie Bd. I [Berlin 1923], S. 1086ff.; H. H. MEYER, R. GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 7. Aufl. [Berlin-Wien 1925], S. 184, 203, 478, 590; O. FÜRTH, Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie, Bd. II [Leipzig 1928], S. 574; ferner z. B. SSACHAROW, *C.* **1910** I, 42; BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 29; WASER, *C.* **1918** I, 830; CL., W., *Ar. Pth.* **73**, 403, 418; **75**, 406; **79**, 39; FRÖHLICH, MORITA, *Ar. Pth.* **78**, 291; DE CORRAL, *Bio. Z.* **88**, 131. — $C_{10}H_{13}N + HCl$. F: 241—242° (DE C., *Bio. Z.* **88**, 134). — Neutrales Salz der d-Camphersäure. $[\alpha]_D^{20}$: +14,4° (in Alkohol; c = 5) (HILDITCH, *Soc.* **99**, 228). — Salz der [d-Campher]-π-sulfonsäure. $[\alpha]_D^{20}$: +17,4° (in Chloroform; c = 5) (H., *Soc.* **99**, 228).

Methyl-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] $C_{11}H_{15}N = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch mehrtägige Einw. von 1 Mol Dimethylsulfat auf 1 Mol ac. Tetrahydro-β-naphthylamin in Methanol bei Zimmertemperatur (WASER, *B.* **49**, 1205). — Kp_9: 118—119,8° (korr.); D_4^0: 1,037; D_4^{20}: 1,024 (W.). Sehr schwer löslich in heißem, etwas leichter in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (CLOETTA, WASER, *Ar. Pth.* **73**, 409). Zieht begierig Kohlensäure an und bräunt sich an der Luft (CL., W.). — Fiebererregende Wirkung: CL., W., *Ar. Pth.* **73**, 410, 422, 436; **75**, 406. — $C_{11}H_{15}N + HCl$. Tafeln und Nadeln (aus Wasser). Sintert bei 196°, schmilzt bei 214° (W.). Schwer löslich in kaltem Wasser (W.), ziemlich leicht in Alkohol (CL., W.). — $2C_{11}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln (aus Wasser). F: 228° (Zers.) (W.).

Dimethyl-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] $C_{12}H_{17}N = C_{10}H_{11}\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 1201)*. *B.* Man setzt Trimethyl-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthyl]-ammoniumjodid in wäßr. Lösung mit Silberchlorid um und unterwirft das erhaltene Chlormethylat der trocknen Destillation (WASER, *B.* **49**, 1203). — Farbloses, stark violett fluorescierendes Öl von schwachem Geruch. Kp_{11}: 132,3—133,3° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr wenig in Wasser. Wird an der Luft rasch gelb und zieht Kohlensäure an. — $C_{12}H_{17}N + HCl$. Blättchen. F: 214—215° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{12}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln (aus Wasser). F: 210° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in heißem, sehr wenig in kaltem Wasser.

Trimethyl-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON = C_{10}H_{11}\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus ac. Tetrahydro-β-naphthylamin durch abwechselnde Behandlung mit Methyljodid und Kaliumhydroxyd in siedendem Methanol (WILLSTÄTTER, KING, *B.* **46**, 531). — Bei der Destillation der durch Schütteln des Jodids mit aufgeschlämmten Silberoxyd erhaltenen freien Base im Vakuum entsteht 1.2-Dihydronaphthalin (WI., K.). Das Chlorid gibt bei der trocknen Destillation Dimethyl-[ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] (WASER, *B.* **49**; 1204). — Jodid $C_{13}H_{20}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 228° (korr.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (WI., K.).

Äthyl-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] $C_{12}H_{17}N = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot C_2H_5$ *(S. 1201)*. Physiologische Wirkung: CLOETTA, WASER, *Ar. Pth.* **73**, 417, 424.

Formyl-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] $C_{11}H_{13}ON = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Beim Erhitzen von dl-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin mit konz. Ameisensäure im Rohr auf 150—160° (CLOETTA, WASER, *Ar. Pth.* **73**, 407). — Nadeln (aus Benzol). F: 61°. Unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — Physiologische Wirkung: C., W., *Ar. Pth.* **73**, 408, 431.

N-Methyl-N-formyl-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] $C_{12}H_{15}ON = C_{10}H_{11}\cdot N(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen von Methyl-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] und konz. Ameisensäure im Rohr auf 150° (CLOETTA, WASER, *Ar. Pth.* **73**, 415). — Sirup. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. Bräunt sich an der Luft. — Physiologische Wirkung: C., W., *Ar. Pth.* **73**, 416, 431.

Acetyl-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] $C_{12}H_{15}ON = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 1202)*. *B.* Aus dl-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin und Essigsäureanhydrid (CLOETTA, WASER, *Ar. Pth.* **73**, 405). — Krystalle (aus Benzol). F: 108—108,5°. — Physiologische Wirkung: C., W., *Ar. Pth.* **73**, 406, 427.

N-Methyl-N-acetyl-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] $C_{13}H_{17}ON = C_{10}H_{11}\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (CLOETTA, WASER, *Ar. Pth.* **73**, 412). — Schwach riechender, gelblicher Sirup. Kp_{17}: 190—210° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. — Physiologische Wirkung: C., W., *Ar. Pth.* **73**, 413, 428.

N-Äthyl-N-acetyl-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] $C_{14}H_{19}ON = C_{10}H_{11}\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 1202)*. Physiologische Wirkung: CLOETTA, WASER, *Ar. Pth.* **73**, 417, 433.

dl-ac.-Tetrahydro-β-naphthylcarbamidsäureäthylester $C_{13}H_{17}O_2N = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch tropfenweises Zugeben einer absolut-ätherischen Lösung von 1 Mol Chlorameisensäureäthylester zu einer absolut-ätherischen Lösung von 2 Mol dl-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin (WASER, *B.* **49**, 1202). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 82°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr wenig in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser.

dl-ac.-Tetrahydro-β-naphthylharnstoff $C_{11}H_{14}ON_2 = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dl-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin-hydrochlorid und Kaliumcyanat in Wasser (SCHROETER, THOMAS, *H.* **101**, 273). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183°. Sehr leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol. Löst sich in konz. Salzsäure.

N-Äthyl-N'-[dl-ac.-tetrahydro-β-naphthyl]-thioharnstoff $C_{13}H_{18}N_2S = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dl-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin und Äthylsenföl in trocknem Äther in Kältemischung (WASER, *B.* **49**, 1203). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 131,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Benzol, ziemlich schwer in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser.

b) ***d-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4\langle{CH_2\cdot CH\cdot NH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}$ *(S. 1203)*.
B. Das d-Tartrat scheidet sich nach dem Kochen von 1 Mol dl-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin mit 1/2 Mol d-Weinsäure in schwachem Alkohol aus (CLOETTA, WASER, *Ar. Pth.* **73**, 401). — Physiologische Wirkung: C., W., *Ar. Pth.* **73**, 402, 418. — Hydrochlorid. F: 238°. — Neutrales d-Tartrat. Krystalle (aus Wasser).

c) ***l-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4\langle{CH_2\cdot CH\cdot NH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}$ *(S. 1203)*.
B. Das d-Tartrat erhält man durch Kochen von 1 Mol dl-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin mit 1/2 Mol d-Weinsäure in schwachem Alkohol und Eindampfen der nach der Abscheidung des d-Tartrats der d-Base zurückbleibenden Mutterlauge (CLOETTA, WASER, *Ar. Pth.* **73**, 401). — Physiologische Wirkung: C., W., *Ar. Pth.* **73**, 402, 418. — Hydrochlorid. F: 238° bis 240°. — Neutrales d-Tartrat. Krystalle (aus Wasser).

9. ***2-Amino-1-methyl-hydrinden, 1-Methyl-hydrindamin-(2)*** $C_{10}H_{13}N$ = $\begin{matrix} CH_2\text{—}CH\cdot NH_2 \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4\text{—}CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von Alkalihypobromit-Lösung auf inakt. 1-Methyl-hydrinden-carbonsäure-(2)-amid (v. BRAUN, DANZIGER, KOEHLER, *B.* **50**, 63). — Kp_{11}: 108—110°. — $C_{10}H_{13}N + HCl$. F: 202°. — Pikrat. F: 239°.

2-Benzamino-1-methyl-hydrinden $C_{17}H_{17}ON = C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. F: 137° (v. BRAUN, DANZIGER, KOEHLER, *B.* **50**, 63).

10. ***1-Aminomethyl-hydrinden*** $C_{10}H_{13}N$ = $\begin{matrix} CH_2\text{—}CH_2 \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4\text{—}CH\cdot CH_2\cdot NH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus Hydrindyl-(1)-essigsäurehydrazid-hydrochlorid durch Umsetzen mit der äquimolekularen Menge Natriumnitrit, Kochen des entstandenen Azids mit Alkohol und Verseifen des Reaktions-Produktes mit Salzsäure im Rohr bei 120° (v. BRAUN, DANZIGER, KOEHLER, *B.* **50**, 61). In schlechter Ausbeute bei der Einw. von Alkalihypobromit-Lösung auf Hydrindyl-(1)-essigsäureamid (v. B., D., K.). — Flüssigkeit. Kp_{13}: 125—126°. In Wasser etwas löslich. — Gibt mit Salicylaldehyd ein öliges Produkt. — $C_{10}H_{13}N + HCl$. Krystalle. F: 212—214°. — Chloroplatinat. Zersetzt sich bei 235°. — Pikrat $C_{10}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 176—177°.

11. ***Inaktives 1-Amino-2-methyl-hydrinden, dl-2-Methyl-hydrindamin-(1)*** $C_{10}H_{13}N$ = $\begin{matrix} CH_2\text{—}CH\cdot CH_3 \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4\text{—}CH\cdot NH_2 \end{matrix}$ *(S. 1204).* *B.* Bei der Reduktion des Oxims des inakt. 2-Methyl-hydrindons-(1) mit Natrium in alkoh. Lösung (KISHNER, Ж. **46**, 1418; *C.* **1915** I, 1114)[1]. — Kp_{760}: 231,5°. D_0^{20}: 0,9939. n_D^{20}: 1,5410.

12. ***2-Amino-2-methyl-hydrinden, 2-Methyl-hydrindamin-(2)*** $C_{10}H_{13}N$ = $C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>C(CH_3)\cdot NH_2$ *(S. 1206).* *B.* Zur Bildung aus o-Phenylendiessigsäure-dinitril vgl. a. v. BRAUN, KRUBER, DANZIGER, *B.* **49**, 2645. Durch Reduktion von 2-Imino-hydrinden-carbonsäure-(1)-nitril mit Natrium und Alkohol (v. B., K., D., *B.* **49**, 2654). — Flüssigkeit. Kp_{18}: 118—119°. Schwer löslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung Phthalsäure. Wird durch rauchende Salzsäure bei 100° bis 110° nicht verändert. Einw. von salpetriger Säure: v. B., K., D. — Physiologische Wirkung: v. B., K., D. — Hydrochlorid. F: 241°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Hydrobromid. F: 290—293°. — Chloroplatinat. Gelbe Flocken (aus Wasser). Zersetzt sich von 220° an. Schwer löslich in heißem Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 244°.

2-Methylamino-2-methyl-hydrinden $C_{11}H_{15}N = C_9H_8(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N-Benzolsulfonyl-N-methyl-[2-methyl-hydrindamin-(2)] mit konz. Salzsäure auf 150° (v. BRAUN, KRUBER, DANZIGER, *B.* **49**, 2650). — Flüssigkeit. Kp_{15}: 113—118°. — $C_{11}H_{15}N + HCl$. Krystalle. F: 212°. — $2C_{11}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 197°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser. — Pikrat. Dunkelgelb. F: 198—199°.

Trimethyl-[2-methyl-hydrindyl-(2)]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON = C_9H_8(CH_3)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 2-Methylamino-2-methyl-hydrinden und Methyljodid in Natronlauge (v. BRAUN, KRUBER, DANZIGER, *B.* **49**, 2650). — Liefert bei der Destillation Trimethylamin und 2-Methyl-inden. — Jodid $C_{13}H_{20}N\cdot I$. Krystalle (aus Wasser). F: 227°.

2-Salicylalamino-2-methyl-hydrinden $C_{17}H_{17}ON = C_9H_8(CH_3)\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 2-Amino-2-methyl-hydrinden und Salicylaldehyd (v. BRAUN, KRUBER, DANZIGER, *B.* **49**, 2649). — Gelb. F: 92°.

2-Acetamino-2-methyl-hydrinden $C_{12}H_{15}ON = C_9H_8(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-2-methyl-hydrinden mit Essigsäureanhydrid (v. BRAUN, KRUBER, DANZIGER, *B.* **49**, 2649). — F: 127°. Sehr leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,51) bei 0° 5-Nitro-2-acetamino-2-methyl-hydrinden (v. B., D., *B.* **50**, 287).

2-Benzamino-2-methyl-hydrinden $C_{17}H_{17}ON = C_9H_8(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 1206).* F: 160° (v. BRAUN, KRUBER, DANZIGER, *B.* **49**, 2649). — Gibt beim Zusammenschmelzen

[1]) Die Einheitlichkeit dieses Produktes ist fraglich; bei der Reduktion des Oxims des inakt. 2-Methyl-hydrindons-(1) mit Natriumamalgam in Essigsäure erhält man nach KIPPING, CLARKE (*Soc.* **83**, 916) ein Gemisch von 2-Methyl-hydrindamin-(1) und Neo-2-methyl-hydrindamin-(1).

mit der äquimolekularen Menge Phosphorpentachlorid und Destillieren der Schmelze bei gewöhnlichem Druck 2-Chlor-2-methyl-hydrinden und Benzonitril.

2-[Methyl-benzoyl-amino]-2-methyl-hydrinden $C_{18}H_{19}ON = C_9H_8(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle. F: 95—97° (v. BRAUN, KRUBER, DANZIGER, *B.* **49**, 2650).

N-Phenyl-N'-[2-methyl-hydrindyl-(2)]-thioharnstoff $C_{17}H_{18}N_2S = C_9H_8(CH_3)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Amino-2-methyl-hydrinden und Phenylsenföl (v. BRAUN, KRUBER, DANZIGER, *B.* **49**, 2649). — F: 180°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

N.N'-Bis-[2-methyl-hydrindyl-(2)]-thioharnstoff $C_{21}H_{24}N_2S = [C_9H_8(CH_3)\cdot NH]_2CS$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Amino-2-methyl-hydrinden mit Schwefelkohlenstoff (v. BRAUN, KRUBER, DANZIGER, *B.* **49**, 2649). — Krystalle. Löslich in Alkohol.

N-Benzolsulfonyl-[2-methyl-hydrindamin-(2)] $C_{16}H_{17}O_2NS = C_9H_8(CH_3)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Amino-2-methyl-hydrinden und Benzolsulfochlorid (v. BRAUN, KRUBER, DANZIGER, *B.* **49**, 2649). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 104°. — Gibt mit Natriumäthylat in Alkohol ein festes Natriumsalz.

N-Benzolsulfonyl-N-methyl-[2-methyl-hydrindamin-(2)] $C_{17}H_{19}O_2NS = C_9H_8(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes des N-Benzolsulfonyl-[2-methyl-hydrindamins-(2)] mit Methyljodid (v. BRAUN, KRUBER, DANZIGER, *B.* **49**, 2650). — Wurde nicht ganz rein erhalten. F: 93—95°.

5-Nitro-2-amino-2-methyl-hydrinden $C_{10}H_{12}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_3{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}C(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Nitro-2-acetamino-2-methyl-hydrinden durch Erhitzen mit 20%iger Salzsäure im Rohr auf 120° (v. BRAUN, DANZIGER, *B.* **50**, 287). — Öl. Leicht löslich in Äther. — $C_{10}H_{12}O_2N_2 + HCl$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt nicht unterhalb 310°. — Pikrat $C_{10}H_{12}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Färbt sich von 210° an dunkel; ist bei 220° geschmolzen.

5-Nitro-2-acetamino-2-methyl-hydrinden $C_{12}H_{14}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_3{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}C(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Acetamino-2-methyl-hydrinden und Salpetersäure (D: 1,51) bei 0° (v. BRAUN, DANZIGER, *B.* **50**, 287). — Krystalle (aus Wasser oder Äther). F: 144—145°. — Wird durch Zinnchlorür und Salzsäure zu 5-Amino-2-acetamino-2-methyl-hydrinden reduziert.

13. ***2-Aminomethyl-hydrinden, [Hydrindyl-(2)-methyl]-amin*** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Phthaliminomethyl-hydrinden mit konz. Salzsäure auf 180—200° (KENNER, *Soc.* **105**, 2696). — Kp: 248° (K.). — $C_{10}H_{13}N + HCl$. Tafeln (aus verd. Salzsäure). F: 258—260° (Zers.) (K.). — $2C_{10}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Pulver. Zersetzt sich bei 233° (K.). — Pikrat. F: 180—182° (v. BRAUN, DANZIGER, KOEHLER, *B.* **50**, 64). — Löslichkeit weiterer Salze in Wasser: K.

2-Salicylalaminomethyl-hydrinden $C_{17}H_{17}ON = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. F: 66° (v. BRAUN, DANZIGER, KOEHLER, *B.* **50**, 64).

2-Benzaminomethyl-hydrinden $C_{17}H_{17}ON = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. F: 120—121° (v. BRAUN, DANZIGER, KOEHLER, *B.* **50**, 64).

N-Phenyl-N'-[hydrindyl-(2)-methyl]-thioharnstoff $C_{17}H_{18}N_2S = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. Tafeln (aus Alkohol). F: 145° (KENNER, *Soc.* **105**, 2696).

4. **α-Amino-γ-methyl-α-phenyl-α-butylen** $C_{11}H_{15}N = C_6H_5\cdot C(NH_2):CH\cdot CH(CH_3)_2$ ist desmotrop mit dem Imid des Isobutyl-phenyl-ketons $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 174).

α-[α-Phenyl-isoamylidenamino]-γ-methyl-α-phenyl-α-butylen $C_{22}H_{27}N = (CH_3)_2CH\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch mehrtägiges Erhitzen des Imids des Isobutyl-phenyl-ketons unter vermindertem Druck bis auf 180° (MOUREU, MIGNONAC, *C. r.* **159**, 151; *A. ch.* [9] **14**, 358). — Grünlichgelbe Flüssigkeit. $Kp_{7,5}$: 186—187,5°. D_4^{20}: 0,9674. n_D^{20}: 1,5617. — Wird beim Erhitzen mit verd. Salzsäure in Isobutyl-phenyl-keton und Ammoniak gespalten.

5. Amine $C_{12}H_{17}N$.

1. ***2-Amino-1-phenyl-cyclohexan, 2-Phenyl-cyclohexylamin*** $C_{12}H_{17}N$ = $H_2C<\substack{CH_2\cdot CH(NH_2)\\CH_2\text{——}CH_2}>CH\cdot C_6H_5$.

2-Dimethylamino-1-phenyl-cyclohexan $C_{14}H_{21}N = C_6H_5\cdot C_6H_{10}\cdot N(CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Natriumamalgam auf das Chlormethylat des 9-Methyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazols (v. BRAUN, HEIDER, NEUMANN, *B.* **49**, 2623). — Pikrat $C_{14}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 164—165°.

Trimethyl-[2-phenyl-cyclohexyl]-ammoniumhydroxyd $C_{15}H_{25}ON = C_6H_5\cdot C_6H_{10}\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 2-Dimethylamino-1-phenyl-cyclohexan und Methyljodid (v. BRAUN, HEIDER, NEUMANN, *B.* **49**, 2623). — Die freie Base liefert bei der Destillation 1-Phenyl-cyclohexen-(1) und geringe Mengen 2-Dimethylamino-1-phenyl-cyclohexan. — Jodid $C_{15}H_{24}N\cdot I$. F: 119°. Leicht löslich in Alkohol.

2. ***2-Amino-1-cyclohexyl-benzol, 2-Cyclohexyl-anilin*** $C_{12}H_{17}N$ = $H_2C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

2-Dimethylamino-1-cyclohexyl-benzol $C_{14}H_{21}N = C_6H_{11}\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* In sehr geringer Menge bei der Einw. von Natriumamalgam auf das Chlormethylat des 9-Methyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazols (v. BRAUN, HEIDER, NEUMANN, *B.* **49**, 2622). — Öl. — $2C_{14}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 169—170°. — Pikrat $C_{14}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 160°.

6. Amino-cyclohexyl-phenyl-methan, ω-Amino-ω-cyclohexyl-toluol, α-Cyclohexyl-benzylamin $C_{13}H_{19}N = C_6H_5\cdot CH(C_6H_{11})\cdot NH_2$.

Cyclohexylamino-cyclohexyl-phenyl-methan, Cyclohexyl-[α-cyclohexyl-benzyl]-amin $C_{19}H_{29}N = C_6H_5\cdot CH(C_6H_{11})\cdot NH\cdot C_6H_{11}$. *B.* Bei der Reduktion von Phenyl-benzhydryl-amin in essigsaurer Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Platin bei 1 Atm. Überdruck bei 50° (SKITA, *B.* **48**, 1696). — Kp_{12}: 189°. — Gibt bei der Oxydation mit Natriumdichromat und verd. Schwefelsäure Hexahydrobenzophenon. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 276—277° (korr.).

6. Monoamine $C_nH_{2n-9}N$.

1. Amine $C_{10}H_{11}N$.

1. ***5-Amino-1.4-dihydro-naphthalin, 5.8-Dihydro-naphthylamin-(1)***, „5.8-Dihydro-α-naphthylamin" $C_{10}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* Durch Reduktion von α-Naphthylamin mit Natrium und Methanol oder Alkohol in Toluol oberhalb 90° (BAYER & Co., D. R. P. 305347; *C.* **1918** I, 977; *Frdl.* **13**, 312; vgl. ROWE, *C.* **1919** III, 262). — Tafeln. F: 37,5° (R.). — Überführung in Azofarbstoffe: R. — Hydrochlorid. Nadeln (R.).

NH₂ / HC—CH₂ / HC—CH₂ (Strukturformel)

2. ***Derivat eines Dihydronaphthylamins von unbekannter Konstitution*** $C_{10}H_{11}N = C_{10}H_9\cdot NH_2$.

Trimethyl-[dihydro-naphthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{19}ON = C_{10}H_9\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{18}N\cdot I$. *B.* Entstand in geringer Menge neben Trimethyl-[ac.-tetrahydro-β-naphthyl]-ammoniumjodid beim Behandeln von (anscheinend Dihydronaphthylamin enthaltendem) dl-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin mit Methyljodid (WILLSTÄTTER, KING, *B.* **46**, 531). F: 205°.

2. α-Cyclohexyliden-benzylamin $C_{13}H_{17}N = C_6H_5\cdot C(NH_2):C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CH_2$ ist desmotrop mit Hexahydrobenzophenonimid $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot C_6H_{11}$, Ergw. Bd. VII/VIII, S. 200.

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] ROWE, LEVIN, *Soc.* **117**, 1574; R., DAVIES, *Soc.* **121**, 1000.

N-[α-Cyclohexyliden-benzyl]-hexahydrobenzophenonimid $C_{26}H_{31}N = C_6H_{10}$: $C(C_6H_5)\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Hexahydrobenzophenonimid durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 115° oder besser durch Erhitzen unter vermindertem Druck auf 180° (MOUREU, MIGNONAC, *A. ch.* [9] **14**, 358). — Wurde nicht rein dargestellt. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf dem Wasserbad Hexahydrobenzophenon.

7. Monoamine $C_nH_{2n-11}N$.

1. Amine $C_{10}H_9N$.

1. ***1-Amino-naphthalin, Naphthylamin-(1), α-Naphthylamin*** $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel *(S. 1212)*. *B.* Findet sich im Harn mit Krystallponceau gefütterter Hunde (SISLEY, PORCHER, *C. r.* **152**, 1064). — Entsteht bei der Reduktion von α-Nitro-naphthalin mit schwammigem Kupfer in einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Natriumhypophosphit (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] **7**, 955). Isolierung von α-Naphthylamin aus wäßr. Lösungen durch Extraktion mit α-Nitro-naphthalin: Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D. R. P. 282531; *C.* **1915** I, 585; *Frdl.* **12**, 116.

NH_2

Physikalische Eigenschaften.

F: 49,0° (HULETT, *Ph. Ch.* **28**, 664), 48,5° (PUSCHIN, GREBENSCHTSCHIKOW, Ж. **44**, 1736; *Ph. Ch.* **124**, 275; KREMANN, ZECHNER, *M.* **39**, 791). Abhängigkeit des Schmelzpunkts vom Druck zwischen 1 und 3000 kg/cm²: P., GR.; vgl. DAMIEN, *C. r.* **112**, 785. D^{50}: 1,108 (THOLE, MUSSELL, DUNSTAN, *Soc.* **103**, 1117). Dichte zwischen 51° (1,098) und 135° (1,012): BECK, *Ph. Ch.* **58**, **440**. Viscosität bei 50°: 0,112 g/cmsec (TH., M., DU.); bei 130°: 0,0144 g/cmsec (M., TH., DU., *Soc.* **101**, 1015); s. ferner BECK. Lichtabsorption s. u. Elektrisches Leitvermögen des unverdünnten α-Naphthylamins bei 100°: BASKOW, Ж. **50**, 598; *C.* **1923** III, 1026. Die elektrische Leitfähigkeit der festen Substanz nimmt beim Belichten zu (VOLMER, *Z. El. Ch.* **21**, 115). — Kryoskopisches Verhalten von α-Naphthylamin in Benzol: TURNER, ENGLISH, *Soc.* **105**, 1795. Kryoskopisches Verhalten eines Gemisches von α-Naphthylamin und Phenol in Benzol: T., E. Thermische Analyse der binären Systeme mit o-Dinitro-benzol (Eutektikum bei 30,2° und 74 Gew.-% α-Naphthylamin): KREMANN, GRASSER, *M.* **37**, 738; mit m-Dinitro-benzol: s. bei den Additionsverbindungen, S. 520; mit p-Dinitro-benzol (Eutektikum bei 40° und 87—88 Gew.-% α-Naphthylamin): KR., GR., *M.* **37**, 738; mit 1.3.5-Trinitro-benzol: KR., GR., *M.* **37**, 744; mit 2.4-Dinitro-toluol: s. bei den Additionsverbindungen, S. 520; mit α-Nitronaphthalin (Eutektikum bei 16,1° und 48 Mol-% α-Nitro-naphthalin): TSAKALOTOS, *Bl.* [4] **11**, 287; mit Trimethylcarbinol: s. bei den Additionsverbindungen, S. 520. Thermische Analyse der binären Systeme mit o-Nitro-phenol (Eutektikum bei 14° und 52 Gew.-% α-Naphthylamin): KR., GR., *M.* **37**, 749; mit m-Nitro-phenol, p-Nitro-phenol, 2.4-Dinitro-phenol, α-Naphthol, β-Naphthol, Triphenylcarbinol und Guajacol: s. bei den Additionsverbindungen, S. **521**. Thermische Analyse der binären Systeme mit Pyrogallol (Bildung einer Additionsverbindung?; Eutektikum bei 32,2° und 14 Gew.-% Pyrogallol): KR., ZECHNER, *M.* **39**, 781; mit Benzophenon (Eutektikum bei —2° und 43 Gew.-% α-Naphthylamin): KR., SCHADINGER, *M.* **39**, 835; mit Benzoesäure (Eutektikum bei 34,0° und 25 Mol-% Benzoesäure): BASKOW, Ж. **50**, 591; *C.* **1923** III, 1026; mit p-Nitroso-dimethylanilin: s. bei den Additionsverbindungen, S. 521. — Dichte und Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat: THOLE, *Soc.* **103**, 320. Viscosität von Gemischen mit Phenol: THOLE, MUSSELL, DUNSTAN, *Soc.* **103**, 1117; vgl. BECK, *Ph. Ch.* **58**, 441. Ultraviolettes Absorptionsspektrum von α-Naphthylamin und seinem Hydrochlorid in alkoh. Lösung: LEY, GRÄFE, *C.* **1910** II, 161; PURVIS, *Soc.* **101**, 1319. Fluorescenzspektrum von α-Naphthylamin und seinem Hydrochlorid in alkoh. Lösung: L., GR.; Fluorescenzspektrum in absol. Alkohol oder Äther: DICKSON, *C.* **1912** I, 27. Zur Fluorescenz vgl. a. GOLDSTEIN, *Phys. Z.* **12**, 614; *C.* **1911** II, 342. Elektrisches Leitvermögen von Gemischen mit Naphthalin, Benzoesäure und Diphenylamin: BASKOW, Ж. **50**, 598; *C.* **1923** III, 1026. Photoelektrisches Verhalten der Lösungen in Hexan: VOLMER, *Ann. Phys.* [4] **40**, 793.

Chemisches Verhalten.

Zur Reduktion von α-Naphthylamin zu ar. Tetrahydro-α-naphthylamin durch Natrium und Amylalkohol vgl. a. GREEN, ROWE, *Soc.* **113**, 955; ar. Tetrahydro-α-naphthylamin erhält man auch bei der Reduktion von α-Naphthylamin mit Natrium und Methanol oder Alkohol in Solventnaphtha bei 130—140° (BAYER & Co., D. R. P. 305347; *C.* **1918** I, 977; *Frdl.* **13**, 312); reduziert man mit Natrium und Methanol oder Alkohol in Toluol oberhalb 90°, so erhält man 5.8-Dihydro-naphthylamin-(1) (S. 518) (B. & Co.; vgl. ROWE, *C.* **1919** III, 262). Wärmetönung bei der Diazotierung des α-Naphthylamins: SWIETOSLAWSKI, *B.* **43**, 1484; *Ph. Ch.*

72, 66. α-Naphthylamin läßt sich durch Diazotieren in konz. Schwefelsäure und nachfolgendes Behandeln mit Salpeterschwefelsäure in eine Nitro-diazoverbindung überführen (Höchster Farbw., D. R. P. 224387; *C.* **1910** II, 609; *Frdl.* **10**, 787). Gibt beim Behandeln mit 2 Mol Sulfurylchlorid in Pyridin unter Eiskühlung eine rote Verbindung vom Schmelzpunkt 169° (REITZENSTEIN, ANDRE, *J. pr.* [2] **87**, 111). α-Naphthylamin liefert beim Behandeln mit Quecksilberacetat in Essigsäure + Alkohol 2.4-Bis-acetoxymercuri-1-amino-naphthalin (GADAMER, *Z. ang. Ch.* **26**, 629; BRIEGER, SCHULEMANN, *J. pr.* [2] **89**, 141). Geschwindigkeit der Umwandlung in α-Naphthol durch Erhitzen mit verdünnten (meist 20%igen) Mineralsäuren: FRANZEN, KEMPF, *B.* **50**, 101; größere Mengen α-Naphthol erhält man nur beim Erhitzen mit schwefliger oder unterphosphoriger Säure auf 100° oder mit Salzsäure auf 150° (FR., K.).

S. 1213, Zeile 4 v. u. statt „2,3" lies „3,2".

α-Naphthylamin gibt mit Chinon in schwach salzsaurer Lösung (nicht näher untersuchtes) 2-α-Naphthylamino-p-chinon [violettroter Niederschlag; sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin] (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 135). Kondensiert sich in siedendem Eisessig mit Mesoxalsäuremethyl- oder -äthylester unter Bildung des Methylesters bezw. Äthylesters der 6.7-Benzo-dioxindol-carbonsäure-(3) (Formel I) (MARTINET, *C. r.* **166**, 851; *A. ch.* [9] **11**, 39). Liefert beim Erhitzen mit Anilin, Schwefel und wenig Jod

I. HN—CO, C(OH)·CO_2H II. N, N, ·NH_2

auf ca. 200° 3.4-Benzo-phenthiazin (Syst. No. 4201) (KNOLL & Co., D. R. P. 247186; *C.* **1912** II, 73; *Frdl.* **10**, 298). Beim Erhitzen mit o-Nitranilin und Zinkchlorid auf 150—180° erhält man 9-Amino-ang.-naphthophenazin (Formel II) (WOHL, LANGE, *B.* **43**, 2188). — Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen: *Schultz, Tab.* 7. Aufl., Bd. II, S. 401; vgl. a. CASSELLA & Co., D. R. P. 290064; *C.* **1916** I, 350; *Frdl.* **12**, 241; WÜLFING, DAHL & Co., D. R. P. 270670; *C.* **1914** I, 931; *Frdl.* **11**, 457.

Salze und additionelle Verbindungen des α-Naphthylamins.

(Zur Anordnung vgl. den Artikel Anilin, S. 140 ff.)

Calcium-α-naphthylimid. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit Calciumhydrid unter Luftabschluß (EBLER, D. R. P. 283597; *C.* **1915** I, 1102; *Frdl.* **12**, 122). — Darstellung einer Aluminiumverbindung: BASF, D. R. P. 287601; *C.* **1915** II, 992; *Frdl.* **12**, 123. — $C_{10}H_9N + H_3AsO_4$. Nadeln (aus Wasser). Schwärzt sich beim Erhitzen; F: 165—170° (BOON, OGILVIE, *C.* **1919** I, 233). Schwer löslich in Äther und Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure. — $2C_{10}H_9N + 2HCl + TeCl_4$. Grünlichgelbe Nadeln. Monoklin (?) (GUTBIER, FLURY, *J. pr.* [2] **86**, 160). Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft. — $2C_{10}H_9N + 2HBr + TeBr_4$. Bräunlichrote Tafeln. Rhombisch (?) (G., F., *J. pr.* [2] **86**, 165). Ist an der Luft einige Zeit beständig. — $2C_{10}H_9N + 2HCl + OsCl_4$. Braunschwarze Nadeln. Rhombisch (G., *B.* **44**, 311). Löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser und in verd. Salzsäure. — $2C_{10}H_9N + 2HBr + PtBr_4$. Rote Nadeln. Schmilzt nicht bis 270° (G., *B.* **43**, 3234).

Verbindung mit 1.3-Dinitro-benzol $C_{10}H_9N + C_6H_4O_4N_2$. Rote Nadeln. F: 67° (VAN ROMBURGH, *C.* **1911** II, 444), 63° (BUGUET, *C. r.* **151**, 313), 63,8° (KREMANN, GRASSER, *M.* **37**, 738). Bildet Eutektika mit 1.3-Dinitro-benzol bei 56,9° und 31 Gew.-% α-Naphthylamin und mit α-Naphthylamin bei 33° und 80 Gew.-% α-Naphthylamin (KR., GR.). Erniedrigung des Schmelzpunkts durch Zusatz von m-Dinitro-benzol und p-Nitro-toluol: KR., GR., *M.* **37**, 770, 772. — Verbindung mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol $C_{10}H_9N + C_6H_3O_4N_2Cl$. Zur Konstitution vgl. GIUA, MARCELLINO, CURTI, *G.* **50** II, 310; BUEHLER, HISEY, WOOD, *Am. Soc.* **52**, 1939. Granatrote Krystalle. F: 69° (BUGUET, *C. r.* **151**, 312). Gibt mit Naphthalin ein Eutektikum bei 51,5° (B.). Geht beim Erwärmen in [2.4-Dinitro-phenyl]-α-naphthylamin über (B.). — Verbindung mit 2.4-Dinitro-toluol $C_{10}H_9N + C_7H_6O_4N_2$. Rote Krystalle. F: 60° (BUGUET, *C. r.* **151**, 313), 62° (KR., GR., *M.* **37**, 743). Bildet Eutektika mit 2.4-Dinitro-toluol bei 53° und 23 Gew.-% α-Naphthylamin und mit α-Naphthylamin bei 34° und 78 Gew.-% α-Naphthylamin (KR., GR., *M.* **37**, 743). Erniedrigung des Schmelzpunkts durch Zusatz von p-Nitro-toluol und 2.4-Dinitro-toluol: KR., GR., *M.* **37**, 770, 773. — Verbindungen mit Trimethylcarbinol. $2C_{10}H_9N + C_4H_{10}O$. F: 29,5° (KREMANN, WLK, *M.* **40**, 235). Bildet Eutektika mit α-Naphthylamin bei 28,5° und 19 Gew.-% Trimethylcarbinol sowie mit der nachfolgenden Verbindung bei 21° und 45 Gew.-% Trimethylcarbinol. — $C_{10}H_9N + 2C_4H_{10}O$. F: 24,1° (KR., W., *M.* **40**, 235). Bildet mit der nachfolgenden Verbindung ein Eutektikum bei 14° und 63 Gew.-% Trimethylcarbinol. — $C_{10}H_9N + 6C_4H_{10}O$. F: 16,0° (KR., W., *M.* **40**, 235). Bildet ein Eutektikum mit Trimethylcarbinol bei 15° und 85 Gew.-%

Trimethylcarbinol. — Salz des 3-Nitro-phenols $C_{10}H_9N + C_6H_5O_3N$. F: ca. 56° (KR., GRASSER, *M.* **37**, 746, 763). Bildet Eutektika mit α-Naphthylamin bei 33,5° und 84 Gew.-% α-Naphthylamin, mit m-Nitro-phenol bei ca. 54° und 48 Gew.-% α-Naphthylamin. Erniedrigung des Schmelzpunkts durch Zusatz von p-Nitro-toluol und von α-Naphthylamin: KR., GR., *M.* **37**, 770. — Salz des 4-Nitro-phenols $C_{10}H_9N + C_6H_5O_3N$. F: 68° (KR., GR., *M.* **37**, 747, 763.) Bildet Eutektika mit p-Nitro-phenol bei 66° und 44 Gew.-% α-Naphthylamin, mit α-Naphthylamin bei 33,5° und 84 Gew.-% α-Naphthylamin. Erniedrigung des Schmelzpunkts durch Zusatz von p-Nitro-toluol und von α-Naphthylamin: KR., GR., *M.* **37**, 770. — Salz des 2.4-Dinitro-phenols $C_{10}H_9N + C_6H_4O_5N_2$. F: 104,5° (KR., GR., *M.* **37**, 751), 105,4° (KR., GR., *M.* **37**, 763). Bildet Eutektika mit 2.4-Dinitro-phenol bei 90° und 25 Gew.-% α-Naphthylamin, mit α-Naphthylamin bei 42° und 93,5 Gew.-% α-Naphthylamin. Erniedrigung des Schmelzpunkts durch Zusatz von p-Nitro-toluol und von α-Naphthylamin: KR., GR., *M.* **37**, 770. — Salze des α-Naphthols. $4C_{10}H_9N + C_{10}H_8O$. F: 43,0° (KR., STROHSCHNEIDER, *M.* **39**, 511, 535). Bildet Eutektika mit α-Naphthol bei 40,5° und 66 Gew.-% α-Naphthylamin und mit α-Naphthylamin bei 42° und 87 Gew.-% α-Naphthylamin. — Ein Salz $C_{10}H_9N + C_{10}H_8O$ wird von DOLLINGER (*M.* **31**, 653) als blaßlila Nadeln vom Schmelzpunkt 60° beschrieben. — Salze des β-Naphthols. $3C_{10}H_9N + 2C_{10}H_8O$. F: 66° (KR., STR., *M.* **39**, 512, 538). Bildet Eutektika mit β-Naphthol bei 56,2° und 51 Gew.-% α-Naphthylamin und mit α-Naphthylamin bei 36° und 89 Gew.-% α-Naphthylamin. — Ein Salz $C_{10}H_9N + C_{10}H_8O$ wird von DOLLINGER (*M.* **31**, 653) als rosa Schüppchen vom Schmelzpunkt 73—74° beschrieben. — Verbindung mit Triphenylcarbinol $6C_{10}H_9N + C_{19}H_{16}O$. F: 41,5° (KR., WLK, *M.* **40**, 254). Bildet Eutektika mit α-Naphthylamin bei 37° und ca. 5 Gew.-% Triphenylcarbinol und mit Triphenylcarbinol bei 38,0° und 34 Gew.-% Triphenylcarbinol. — Verbindung mit Guajacol $C_{10}H_9N + C_7H_8O_2$. F: 21,4° (PUSCHIN, MASAROWITSCH, Ж. **46**, 1366; *C.* **1915** I, 1123). Bildet Eutektika mit α-Naphthylamin bei 19,8° und 40 Mol-% Guajacol und mit Guajacol bei 14,3° und 77 Mol-% Guajacol. — Salz der d-Camphersäure $2C_{10}H_9N + C_{10}H_{16}O_4 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. F: 183° (HILDITCH, *Soc.* **99**, 228, 236). $[\alpha]_D^{??}$: +18,1° (in Alkohol; c = 5). Wird an der Luft purpurrot. — Salz der [d-Campher]-π-sulfonsäure $C_{10}H_9N + C_{10}H_{16}O_4S$. Schuppen. F: 194—196° (HILDITCH, *Soc.* **99**, 228, 236). $[\alpha]_D^{??}$: +21,4° (in Chloroform; c = 5). Wird an der Luft blauviolett. — Verbindung mit p-Nitroso-dimethylanilin $C_{10}H_9N + 2C_8H_{10}ON_2$. F: 84° (KR., WLK, *M.* **40**, 58, 65). Bildet Eutektika mit p-Nitroso-dimethylanilin bei 72° und 87,5 Gew.-% p-Nitroso-dimethylanilin und mit α-Naphthylamin bei 30,5° und ca. 17 Gew.-% p-Nitroso-dimethylanilin.

Funktionelle Derivate des α-Naphthylamins.

Methyl-α-naphthylamin $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 1221).* *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit überschüssigem Methanol in Gegenwart von Jod auf 210—220° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 36). Beim Kochen von N-Methyl-N-cyan-α-naphthylamin mit 20%iger Salzsäure (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **51**, 281). — Kp: 293—296° (K.); Kp_{18}: 175—176° (v. BR., H., M.). — Gibt mit Äthylenbromid ein bromhaltiges basisches Öl, das sich bei der Destillation unter vermindertem Druck zersetzt (v. BR., H., M.). — Verbindung mit Pikrylchlorid $C_{11}H_{11}N + C_6H_2O_6N_3Cl$. *B.* Durch kurzes Kochen von Methyl-α-naphthylamin mit Pikrylchlorid in Alkohol (BUSCH, KÖGEL, *B.* **43**, 1560). Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 94° (B., K.).

Dimethyl-α-naphthylamin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 1221).* D_4^{55}: 1,013 (THOLE, *Soc.* **103**, 320). Viscosität bei 55°: 0,0325 g/cmsec (TH.), bei 130°: 0,00868 g/cmsec (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1015). — Liefert beim Erwärmen mit Bromcyan auf dem Wasserbad Trimethyl-α-naphthyl-ammoniumbromid und N-Methyl-N-cyan-α-naphthylamin (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **51**, 281). — $C_{12}H_{13}N + 2HCl$. Beginnt bei 59,5° zu schmelzen; ist bei 67° nicht völlig geschmolzen (EPHRAIM, *B.* **47**, 1841). Dampfdruck des Chlorwasserstoffs über dem Dihydrochlorid zwischen 19° (105 mm) und 67° (532 mm): E.

Trimethyl-α-naphthyl-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ *(S. 1222).* — Bromid $C_{13}H_{16}N \cdot Br$. *B.* Neben N-Methyl-N-cyan-α-naphthylamin beim Erwärmen von Dimethyl-α-naphthylamin mit Bromcyan auf dem Wasserbad (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **51**, 281). Krystalle. Schmilzt bei 160° unter Zerfall in Methylbromid und Dimethyl-α-naphthylamin.

Äthyl-α-naphthylamin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_2H_5$ *(S. 1222).* *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit Alkohol und wenig Jod auf 230° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 34). — Gibt mit Bromcyan und Pyridin einen grünen Farbstoff vom Schmelzpunkt 98° (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 375).

n-Pentadecyl-α-naphthylamin $C_{25}H_{39}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α-[Naphthyl-(1)-amino]-palmitinsäure auf 190—300° (LE SUEUR, *Soc.* **99**, 832). — Nadeln (aus Alkohol). F: 47—48°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton,

schwer in kaltem Alkohol. — $C_{25}H_{29}N + HCl$. Nadeln (aus Petroläther). F: 92—94°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther und Petroläther in der Kälte.

n-Heptadecyl-α-naphthylamin $C_{27}H_{43}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α-[Naphthyl-(1)-amino]-stearinsäure auf 190—300° (LE SUEUR, *Soc.* **99**, 831). — Krystallwarzen (aus Alkohol). F: 53—55°. Leicht löslich in Äther, Petroläther, Chloroform und Benzol, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Unlöslich in verd. Salzsäure, leicht löslich in konz. Schwefelsäure. — $C_{27}H_{43}N + HCl$. Tafeln (aus Petroläther). F: 96—97°. In der Kälte unlöslich in Äther, Petroläther und Aceton, leicht löslich in Chloroform. Wird durch heißes Wasser zerlegt.

Phenyl-α-naphthylamin $C_{16}H_{13}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 1224)*. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthol mit Anilin und wenig Jod auf 180—200° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 17). Durch Erhitzen von α-Naphthylamin mit Anilin und wenig Jod auf 225—250° (KNOE., *J. pr.* [2] **89**, 20; KNOLL & Co., D.R.P. 241853; *C.* **1912** I, 178; *Frdl.* **10**, 180). — F: 60° (KNOE.; KN. & Co.). Kp_{10}: 223° (KN. & Co.), 222° (KNOE.). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitrobenzol $C_{16}H_{13}N + 2C_6H_3O_6N_3$. Tiefbraune Prismen (aus Chloroform). F: 130° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 789). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol $C_{16}H_{13}N + 2C_7H_5O_6N_3$. Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 73—74° (korr.) (S., B.).

[3-Chlor-phenyl]-α-naphthylamin $C_{16}H_{12}NCl = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthol mit 3-Chlor-anilin und wenig Jod auf 180—200° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 18). Durch Erhitzen von α-Naphthylamin mit 3-Chlor-anilin und wenig Jod auf 250—260° (KNOE., *J. pr.* [2] **89**, 21; KNOLL & Co., D.R.P. 241853; *C.* **1912** I, 178; *Frdl.* **10**, 180). — Krystalle (aus Alkohol). F: 73° (KNOE., *J. pr.* [2] **89**, 18), 72,5° (KN. & Co.). Kp_{12}: 238—241° (KNOE.; KN. & Co.); Kp_{13}: 245—248° (KNOE.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung, die auf Zusatz von Salpetersäure in Braun übergeht.

[4-Chlor-phenyl]-α-naphthylamin $C_{16}H_{12}NCl = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Man erhitzt α-Naphthylamin mit 4-Chlor-anilin und wenig Jod auf 260—275° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 22; KNOLL & Co., D.R.P. 241853; *C.* **1912** I, 178; *Frdl.* **10**, 180). — Gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). F: 102—103° (KNOE.; KN. & Co.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos und wird auf Zusatz von wenig Salpetersäure blutrot (KNOE.).

[2.4.6-Trinitro-phenyl]-α-naphthylamin, Pikryl-α-naphthylamin $C_{16}H_{10}O_6N_4 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ *(S. 1224)*. Dunkelrote Prismen. F: 198° (HANTZSCH, *B.* **43**, 1680). — Das Kaliumsalz gibt bei der Oxydation mit 1 Mol Silbernitrat in verd. Alkohol eine Verbindung $C_{16}H_{10}O_7N_4$ (s. u.) (BUSCH, KÖGEL, *B.* **43**, 1561). Pikryl-α-naphthylamin liefert bei der Reduktion mit der berechneten Menge Zinnchlorür in alkoh. Schwefelsäure 2.4-Diamino-ang.-naphthophenazin (s. nebenstehende Formel) (KEHRMANN, RIERA y PUNTI, *B.* **44**, 2620). Beim Versetzen einer Benzol-Lösung von Pikryl-α-naphthylamin mit alkoh. Kalilauge entsteht eine Verbindung von Pikryl-α-naphthylamin mit Kaliumäthylat (B., K.). — $KC_{16}H_9O_6N_4$. Schmilzt oberhalb 230° (B., K., *B.* **43**, 1559). Löslich in Alkohol und Aceton. Ist an der Luft beständig. Wird durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam zersetzt.

[Formel: H_2N, N, N, H_2N]

Verbindung $C_{16}H_{10}O_7N_4$. *B.* Bei Einw. von 1 Mol Silbernitrat auf das Kaliumsalz des Pikryl-α-naphthylamins in verd. Alkohol (BUSCH, KÖGEL, *B.* **43**, 1561). — Hellrote Nadeln (aus Benzol). F: 296—297°. Löslich in siedendem Benzol und Chloroform, sehr wenig löslich in Alkohol, Äther und Petroläther. Löst sich in konz. Schwefelsäure fast farblos, in stickoxydhaltiger Schwefelsäure mit dunkelgrüner, in alkoh. Kalilauge mit dunkelroter Farbe.

Methyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-α-naphthylamin, Methyl-pikryl-α-naphthylamin $C_{17}H_{12}O_6N_4 = C_{10}H_7 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ *(S. 1225)*. *B.* Zur Bildung vgl. a. BUSCH, KÖGEL, *B.* **43**, 1560. — F: 247°.

o-Tolyl-α-naphthylamin $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 1225)*. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit o-Toluidin und wenig Jod auf 230—260° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 22; KNOLL & Co., D.R.P. 241853; *C.* **1912** I, 178; *Frdl.* **10**, 180). — Kp_9: 198—202° (KNOE.; KN. & Co.).

m-Tolyl-α-naphthylamin $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit m-Toluidin und wenig Jod auf 240—260° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 22; KNOLL & Co., D.R.P. 241853; *C.* **1912** I, 178; *Frdl.* **10**, 180). — Kp_{11}: 234—235° (KNOE.). Erstarrt in einer Kältemischung zu einer wachsartigen Masse.

p-Tolyl-α-naphthylamin $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 1225)*. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit p-Toluidin und wenig Jod auf 260—270° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 23; KNOLL & Co., D.R.P. 241853; *C.* **1912** I, 178; *Frdl.* **10**, 180). — F: 78°; Kp_{10}: 230° (KNOE.; KN. & Co.). Die alkoh. Lösung fluoresciert gelbgrün. — Verbindung

mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{17}H_{15}N + 2C_6H_3O_6N_3$. Dunkelbraune Tafeln (aus Alkohol). F: 124° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 790).

[2.6 - Dinitro - 4 - methyl - phenyl] - α - naphthylamin $C_{17}H_{13}O_4N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Naphthylamin und p-Toluolsulfonsäure-[2.6-dinitro-4-methyl-phenylester] (HANTZSCH, *B.* **43**, 1673). — Dunkelrot. F: 94°.

Benzyl - α - naphthylamin $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 1225)*. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{17}H_{15}N + C_6H_3O_6N_3$. Braunrote Nadeln (aus Benzol). F: 174—174,5° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 788).

[2.6-Dinitro-benzyl]-α-naphthylamin $C_{17}H_{13}O_4N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-benzylbromid und α-Naphthylamin (REICH, *B.* **45**, 806). — Rote Nadeln. F: 154°.

[2.4(?) - Dimethyl - phenyl] - α - naphthylamin $C_{18}H_{17}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit asymm. (?) m-Xylidin und wenig Jod auf 250—260° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 23; KNOLL & Co., D.R.P. 241853; *C.* **1912** I, 178; *Frdl.* **10**, 180). — Kp_9: 227—232° (KNOE.; KN. & Co.). Erstarrt nach längerem Aufbewahren zum Teil krystallinisch.

α.α-Dinaphthylamin $C_{20}H_{15}N = (C_{10}H_7)_2NH$ *(S. 1226)*. Krystalle (aus Essigsäure). F: 115° (H. MEYER, HOFMANN, *M.* **37**, 706). — Wird beim Leiten der Dämpfe über einen rotglühenden Platindraht in Naphthalin und Ammoniak gespalten (M., H.). Gibt beim Erhitzen mit Schwefel auf 230—240° (KEHRMANN, *A.* **322**, 51), in Gegenwart von Jod schon bei 163° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 12) Thio-α-dinaphthylamin (Syst. No. 4204). Gibt beim Erhitzen mit 1 Mol Arsentrichlorid auf 210° die Verbindung $C_{10}H_6 \lt \genfrac{}{}{0pt}{}{As(Cl)}{NH} \gt C_{10}H_6$ (Syst. No. 4720) (BAYER & Co., D.R.P. 281049; *C.* **1915** I, 72; *Frdl.* **12**, 843). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{20}H_{15}N + 2C_6H_3O_6N_3$. Braune Tafeln (aus Chloroform). F: 156° bis 157° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 789).

Benzal-α-naphthylamin, Benzaldehyd-α-naphthylimid $C_{17}H_{13}N = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ *(S. 1227)*. F: 73° (PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] **13**, 884). Thermische Analyse des Systems mit Benzal-β-naphthylamin: P., N. — Gibt in Chloroform-Lösung bei aufeinanderfolgendem Behandeln mit Brom in Chloroform und mit Pyridin, erneutem Zusatz von Brom und Kochen der Reaktionsflüssigkeit nach Zusatz von absol. Alkohol 2.4.-Dibrom-naphthylamin-(1) (FRANZEN, AASLUND, *J. pr.* [2] **95**, 165). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{17}H_{13}N + C_6H_3O_6N_3$. Braungelbe Nadeln. F: 104° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 793).

[2 - Nitro - benzal] - α - naphthylamin $C_{17}H_{12}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Gelb. F: 118—118,5° (korr.) (SENIER, CLARKE, *Soc.* **105**, 1923). Farbänderungen im Sonnenlicht und bei verschiedenen Temperaturen: S., CL.

Diphenylmethylen - α - naphthylamin, Benzophenon - α - naphthylimid $C_{23}H_{17}N = C_{10}H_7 \cdot N:C(C_6H_5)_2$ *(S. 1228)*. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit Benzophenon in Gegenwart von wenig Salzsäure auf 180° (REDDELIEN, *B.* **46**, 2721) oder in Gegenwart von wenig Jod auf 150—170° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 40). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 137° (KN.), 137,5° (R.). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Äther und Ligroin, schwer in kaltem Alkohol (KN.). — Färbt sich beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure blutrot (R.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbbraun (KN.), orangerot (R., *B.* **47**, 1356). — $C_{23}H_{17}N + HCl$. Orangegelb. Zersetzt sich bei schnellem Erhitzen bei 175—176° (R., *B.* **47**, 1362). Verhalten gegen alkoh. Salzsäure: R., *B.* **47**, 1364.

3 - α - Naphthylimino - d - campher, [d - Campher] - chinon - α - naphthylimid - (3) $C_{20}H_{21}ON = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_{10}H_7 \cdot N:C}{OC} \gt C_8H_{14}$. *B.* Aus α-Naphthylamin und [d-Campher]-chinon auf dem Wasserbad (SINGH, MAZUMDER, *Soc.* **115**, 573). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155° (S., M.). Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser (S., M.). $[\alpha]_D^{35}$: +559° (in Methanol; c = 0,6), +610° (in Chloroform; c = 0,3) (S., M.); $[\alpha]_D^{20}$: +628° (in Chloroform) (FORSTER, SPINNER, *Soc.* **115**, 891).

β-[Naphthyl - (1) - imino] - butyrophenon, Benzoylaceton - mono-[α-naphthylimid] bezw. ω - [α - (Naphthyl - (1) - amino) - äthyliden] - acetophenon $C_{20}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Naphthylamin und Benzoylaceton in Xylol bei 150° (TURNER, *Soc.* **111**, 3). — Gelbliche Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 126° (unkorr.).

Benzil-mono-α-naphthylimid $C_{24}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 1228)*. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit Benzil und wenig Jod auf 160° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 43). — F: 139°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

[4-Oxy-benzal]-α-naphthylamin, 4-Oxy-benzaldehyd-α-naphthylimid $C_{17}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus je 1 Mol 4-Oxy-benzaldehyd und α-Naphthylamin in Lösung (SENIER, FORSTER, *Soc.* **105**, 2463, 2470). — Braungelbe Tafeln (aus Xylol). F: 191—191,5° (korr.). Farbänderungen beim Zerreiben, beim Belichten und bei verschiedenen Temperaturen: S., F.

Anisal-α-naphthylamin, Anisaldehyd-α-naphthylimid $C_{18}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 1229)*. Gelbliche Tafeln (aus Petroläther). F: 100—101° (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 1173). Farbänderungen beim Belichten und bei verschiedenen Temperaturen: S., F.

[2-Oxy-naphthaldehyd-(1)]-α-naphthylimid $C_{21}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ *(S. 1229)*. F: 178° (MANCHOT, *A.* **388**, 124).

[4-Chlor-1-oxy-naphthaldehyd-(2)]-α-naphthylimid $C_{21}H_{14}ONCl = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_5Cl \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von α-Naphthylamin mit 4-Chlor-1-oxy-naphthaldehyd-(2) in Alkohol (WEIL, *B.* **44**, 3062; WEIL, HEERDT, *B.* **55**, 230). — Rotgelbe Blättchen. F: 188°.

[4-Brom-1-oxy-naphthaldehyd-(2)]-α-naphthylimid $C_{21}H_{14}ONBr = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_5Br \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von α-Naphthylamin mit 4-Brom-1-oxy-naphthaldehyd-(2) in Alkohol (WEIL, *B.* **44**, 3061; WEIL, HEERDT, *B.* **55**, 229). — Rote Nadeln. F: 196°.

[2-Oxy-3-methoxy-benzal]-α-naphthylamin, 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-α-naphthylimid $C_{18}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von α-Naphthylamin mit 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd in Alkohol (NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 530). — Dunkelrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98,5°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht löslich in Äther, schwer in Ligroin. Löslich in Alkalien und in Salzsäure mit gelber Farbe. — Hydrochlorid. Orangegelb.

[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-α-naphthylamin, Vanillin-α-naphthylimid $C_{18}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln (aus Xylol). F: 113—114° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 459). Farbänderungen beim Zerreiben, beim Bestrahlen mit ultraviolettem Licht und bei verschiedenen Temperaturen: S., F.

Ameisensäure-α-naphthylamid, Formyl-α-naphthylamin, α-Formnaphthalid $C_{11}H_9ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CHO$ *(S. 1229)*. Geschwindigkeit der Bildung aus α-Naphthylamin und Ameisensäure in wäßr. Pyridin bei 100° und Gleichgewicht der Reaktion $C_{10}H_9N + HCO_2H \rightleftharpoons C_{11}H_9ON + H_2O$ in wäßr. Pyridin bei 100°: DAVIS, *Ph. Ch.* **78**, 362; D., RIXON, *Soc.* **107**, 733. — Geschwindigkeit der Chlorierung in Eisessig: ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1375. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{11}H_9ON + C_6H_3O_6N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 160° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 790).

Essigsäure-α-naphthylamid, Acetyl-α-naphthylamin, α-Acetnaphthalid $C_{12}H_{11}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 1230)*. *B.* Aus α-Naphthylamin und Acetylchlorid in wasserfreiem Äther (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 1405). — F: 159° (D.). — Geschwindigkeit der Chlorierung in Eisessig: ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1375. — $C_{12}H_{11}ON + HCl$. Nadeln. Schmilzt unscharf bei 137° (D.).

Myristinsäure-α-naphthylamid $C_{24}H_{35}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$ *(S. 1233)*. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit Myristinsäure auf 230° im geschlossenen Rohr (DE'CONNO, *G.* **47** I, 98, 121). — Nadeln. F: 110°. Kp_{10}: 162,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Aceton, in Methanol, Alkohol und Eisessig in der Wärme, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Palmitinsäure-α-naphthylamid $C_{26}H_{39}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$ *(S. 1233)*. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit Palmitinsäure auf 230° im geschlossenen Rohr (DE'CONNO, *G.* **47** I, 98, 122). — Nadeln. F: 112,8°. Kp_{10}: 182°. Löslichkeit wie bei der vorangehenden Verbindung.

Stearinsäure-α-naphthylamid $C_{28}H_{43}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$ *(S. 1233)*. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit Stearinsäure auf 230° im geschlossenen Rohr (DE'CONNO, *G.* **47** I, 98, 122). — Nadeln. F: 110,8°. Kp_{10}: 205°. Löslichkeit wie bei der vorangehenden Verbindung.

Arachinsäure-α-naphthylamid $C_{30}H_{47}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{18} \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit Arachinsäure auf 230° im geschlossenen Rohr (DE'CONNO, *G.* **47** I, 98, 123). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99°. Kp_{10}: 221,5°. Löslichkeit wie bei der vorangehenden Verbindung.

Ölsäure-α-naphthylamid $C_{28}H_{41}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit Ölsäure auf 230° im geschlossenen Rohr (DE'CONNO, *G.* 47 I, 98, 123). — Nadeln. F: 60°. Kp_{10}: 190,5°. Löslichkeit wie bei der vorangehenden Verbindung.

Erucasäure-α-naphthylamid $C_{32}H_{49}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit Erucasäure auf 230° im geschlossenen Rohr (DE'CONNO, *G.* 47 I, 98, 124). — Nadeln. F: 73°. Kp_{10}: 230°. Löslichkeit wie bei der vorangehenden Verbindung.

Benzoesäure-α-naphthylamid, Benzoyl-α-naphthylamin $C_{17}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 1233)*. *B.* Beim Behandeln von niedrigerschmelzendem Phenyl-α-naphthylketoxim mit Phosphorpentachlorid in Äther (BETTI, BECCIOLINI, *G.* **45** II, 221). Aus α-Naphthylamin und Benzoylchlorid in einer Mischung aus gleichen Teilen Eisessig und gesättigter Natriumacetat-Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1446). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 159—160° (BET., BECC.).

Zimtsäure-α-naphthylamid $C_{19}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Naphthylamin und Zimtsäurechlorid auf dem Wasserbad (ALBRECHT, *M.* **35**, 1503). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 220°.

Oxalsäure-anilid-α-naphthylamid, N-Phenyl-N'-α-naphthyl-oxamid $C_{18}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Oxanilsäureäthylester und α-Naphthylamin bei 200° (SUIDA, *M.* **31**, 603). — Stäbchen (aus Aceton) oder Nadeln (aus Alkohol). F: 191—192° (S., *M.* **31**, 603). — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbad N-[4-Nitro-phenyl]-N'-[4-nitro-naphthyl-(1)]-oxamid und (nicht isoliertes) N-[2-Nitro-phenyl]-N'-[4-nitro-naphthyl-(1)]-oxamid (S., *M.* **32**, 213). — Gibt mit konz. Schwefelsäure und einem Tropfen Dichromat-Lösung eine tiefbraune Färbung (S., *M.* **31**, 603).

Adipinsäure-äthylester-α-naphthylamid $C_{18}H_{21}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Adipinsäureäthylesterchlorid und α-Naphthylamin in Äther (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] **7**, 219). — Nadeln (aus Benzol). F: 75°.

Diäthylmalonsäure-bis-α-naphthylamid $C_{27}H_{26}O_2N_2 = (C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO)_2C(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylmalonylchlorid und α-Naphthylamin in Schwefelkohlenstoff (FREUND, FLEISCHER, *A.* **373**, 306 Anm.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 227°. Schwer löslich in Alkohol.

β-Methyl-β-äthyl-glutarsäure-mono-α-naphthylamid $C_{18}H_{21}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt α-Naphthylamin mit dem Anhydrid der β-Methyl-β-äthyl-glutarsäure (Syst. No. 2475) in Benzol (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 440). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126°.

d-Camphersäure-α-[naphthyl-(1)-amid], N-Naphthyl-(1)-α-campheramidsäure $C_{20}H_{23}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot HC\begin{matrix} \diagup CH_2 \text{——} CH_2 \\ \diagdown C(CH_3)_2 \cdot \overset{|}{C}(CH_3) \cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit [d-Camphersäure]-anhydrid auf 150—180° (WOOTTON, *Soc.* **97**, 415). — Nadeln. F: 233—235°. $[\alpha]_D^{19-21}$: +7,5° (in Aceton; c = 1,5—3) (W., *Soc.* **97**, 408).

Phthalsäure-mono-α-naphthylamid, N-α-Naphthyl-phthalamidsäure $C_{18}H_{13}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 1236)*. *B.* Aus α-Naphthylamin und Phthalsäureanhydrid in heißem Toluol (R. MEYER, WOLFSLEBEN, *B.* **44**, 1964). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183° bis 185°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-propylester $C_{14}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 1236)*. Nadeln (aus Petroläther). F: 76° (NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* **61**, 186).

α-Naphthyl-carbamidsäureester des Hexen-(3)-ols-(1) $C_{17}H_{19}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hexen-(3)-ol-(1) und α-Naphthylisocyanat (WALBAUM, *J. pr.* [2] **96**, 250). — Krystalle (aus Alkohol und Petroläther). F: 70—71°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-cyclohexylester $C_{17}H_{19}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Cyclohexanol und α-Naphthylisocyanat durch gelindes Erwärmen (NEUBERG, HIRSCHBERG, *Bio. Z.* **27**, 345). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139—140°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-l-menthylester $C_{21}H_{27}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch gelindes Erwärmen von α-Naphthylisocyanat mit l-Menthol (NEUBERG, HIRSCHBERG, *Bio. Z.* **27**, 344). — Spieße (aus Ligroin). F: 128°.

α-Naphthyl-carbamidsäureester des p-Menthen-(1)-ols-(4) $C_{21}H_{25}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. F: 105,5—106,5° (NAGAI, zitiert von *Gildem.-Hoffm.* 3. Aufl. Bd. I [Miltitz 1928], S. 462).

α-Naphthyl-carbamidsäure-α-terpinylester $C_{21}H_{25}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$ *(S. 1237).* Nadeln (aus Aceton). F: 151—152° (bei raschem Erhitzen) (NEUBERG, HIRSCHBERG, *Bio. Z.* **27**, 344).

α-Naphthyl-carbamidsäure-l-bornylester $C_{21}H_{25}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus l-Borneol und α-Naphthylisocyanat (NEUBERG, HIRSCHBERG, *Bio. Z.* **27**, 344). — Prismen (aus Ligroin). F: 132°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-isobornylester $C_{21}H_{25}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus Isoborneol und α-Naphthylisocyanat (NEUBERG, HIRSCHBERG, *Bio. Z.* **27**, 344). — Prismen (aus Alkohol). F: 129°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-phenylester $C_{17}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Phenol mit α-Naphthylisocyanat (NEUBERG, HIRSCHBERG, *Bio. Z.* **27**, 341). — Krystalle (aus Ligroin). F: 136—137°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-o-tolylester $C_{18}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von o-Kresol mit α-Naphthylisocyanat (NEUBERG, HIRSCHBERG, *Bio. Z.* **27**, 342). — Spieße (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 145°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-m-tolylester $C_{18}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Kresol und α-Naphthylisocyanat beim Erwärmen (NEUBERG, HIRSCHBERG, *Bio. Z.* **27**, 342). — Spieße (aus Alkohol). F: 135—136°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-p-tolylester $C_{18}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Kresol und α-Naphthylisocyanat durch kurzes Erhitzen (NEUBERG, HIRSCHBERG, *Bio. Z.* **27**, 342). — Blättchen (aus Alkohol). Erweicht bei 120°; F: 150—151°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-carvacrylester $C_{21}H_{21}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Carvacrol und α-Naphthylisocyanat (NEUBERG, HIRSCHBERG, *Bio. Z.* **27**, 343). — Nadeln (aus Aceton). F: 287—288°.

α-Naphthyl-carbamidsäure-cinnamylester $C_{20}H_{17}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtalkohol und α-Naphthylisocyanat (NEUBERG, HIRSCHBERG, *Bio. Z.* **27**, 343). — Nadeln (aus Ligroin). F: 119—120°.

Bis-α-naphthylcarbamidsäureester des rechtsdrehenden 1.3-Butylenglykols $C_{26}H_{24}O_4N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erwärmen von α-Naphthylisocyanat mit rechtsdrehendem 1.3-Butylenglykol (Ergw. Bd. I, S. 249) (NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* **92**, 104). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154°.

Bis-α-naphthylcarbamidsäureester des Salicylalkohols (Saligenins) $C_{29}H_{22}O_4N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Saligenin und α-Naphthylisocyanat durch kurzes Erwärmen (NEUBERG, HIRSCHBERG, *Bio. Z.* **27**, 343). — Krystalle (aus Aceton). Schwärzt sich bei 281°; F: 283° (Zers.).

Tris-α-naphthylcarbamidsäureester des Glycerins $C_{36}H_{29}O_6N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_{10}H_7)_2$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von Glycerin mit α-Naphthylisocyanat (NEUBERG, HIRSCHBERG, *Bio. Z.* **27**, 341). — Nadeln (aus Pyridin). F: 279—280°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Bis-α-naphthylcarbamidsäureester der Glycerinsäure $C_{25}H_{20}O_6N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erwärmen von Glycerinsäure mit α-Naphthylisocyanat (NEUBERG, HIRSCHBERG, *Bio. Z.* **27**, 341). — Prismen (aus Chloroform). F: 289° bis 290°.

N-[4-Brom-phenyl]-N'-α-naphthyl-harnstoff $C_{17}H_{13}ON_2Br = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthyl-carbamidsäureazid mit p-Brom-anilin in Alkohol (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **44** I, 667). — Krystalle (aus Eisessig). F: 232°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Äther und Alkohol, leichter in Benzol und Essigester.

N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff $C_{21}H_{16}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ *(S. 1238).* *B.* Aus α-Naphthylamin und Harnstoff in Eisessig (SONN, *B.* **47**, 2441). Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit Carbonyldiurethan (Ergw. Bd. III/IV, S. 34) auf 130° (DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* **41**, 1011). — F: 280° (D., G., K.), gegen 290° (S.).

N-[β-Oxo-äthyl]-N'-α-naphthyl-harnstoff, N-[α-Naphthylaminoformyl]-amino-acetaldehyd $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Beim Behandeln von Aminoacetaldehyd mit α-Naphthylisocyanat in Wasser unter Kühlung (NEUBERG, HIRSCHBERG, *Bio. Z.* **27**, 346). — Amorphe Körner (aus Pyridin).

N-[α-Naphthylaminoformyl]-d-glucosamin, d-Glucosamin-α-naphthylurethan $C_{17}H_{20}O_6N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CHO) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Man schüttelt d-Glucosamin mit α-Naphthylisocyanat in Wasser (NEUBERG, HIRSCHBERG, *Bio. Z.* **27**, 346). — Prismen (aus Alkohol). F: 234—236°.

ω.ω'-Di-α-naphthyl-biuret $C_{22}H_{17}O_2N_3 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit Carbonyldiurethan (Ergw. Bd. III/IV, S. 34) auf 130° (DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* **41**, 1011). — Krystalle. F: 278—279°. Schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

ω-α-Naphthyl-ω'-carbäthoxy-biuret $C_{15}H_{15}O_4N_3 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit Carbonyldiurethan (Ergw. Bd. III/IV, S. 34) auf 130° (DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* **41**, 1011). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. Leicht löslich in Alkohol und in Alkalien. — Beim Ansäuern der alkal. Lösung entsteht Mono-α-naphthylisocyanurat (Syst. No. 3889).

Rechtsdrehende α-[ω-α-Naphthyl-ureido]-propionsäure, [α-Naphthylaminoformyl]-l(+)-alanin $C_{14}H_{14}O_3N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus l(+)-Alanin und α-Naphthylisocyanat in verd. Natronlauge (WEST, *J. biol. Chem.* **34**, 191). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 198—200° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: +3,8° (in 0,5 n-NaOH; p = 2,6).

Inakt. α-[ω-α-Naphthyl-ureido]-propionsäure, [α-Naphthylaminoformyl]-dl-alanin $C_{14}H_{14}O_3N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 1239).* Mikroskopische Nadeln (aus 94%igem Alkohol), Tafeln (aus 40%igem Alkohol). Krystallographisches: GULEWITSCH, *H.* **73**, 443. Schäumt zwischen 180° und 190° auf; F: 197—199° (korr.) (Zers.) (G., *H.* **73**, 441). 100 g 94%iger Alkohol lösen bei 25° 1,08 g. — Silbersalz. Amorph.

β-[ω-α-Naphthyl-ureido]-propionsäure, [α-Naphthylaminoformyl]-β-alanin $C_{14}H_{14}O_3N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Alanin und α-Naphthylisocyanat in Gegenwart von verd. Natronlauge (GULEWITSCH, *H.* **73**, 440). — Täfelchen (aus 94%igem Alkohol). Krystallographisches: G., *H.* **73**, 443. Schmilzt unscharf bei 231° bis 233° (korr.) (Zers.). 100 g 94%iger Alkohol lösen bei 25° ca. 0,246 g. — Silbersalz. Nadeln.

N-α-Naphthyl-N'-guanyl-guanidin, ω-α-Naphthyl-biguanid $C_{12}H_{13}N_5 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen *(S. 1241). B.* Beim Kochen von α-Naphthylamin-hydrochlorid mit Dicyandiamid in wäßr. Lösung erhält man das Monohydrochlorid (COHN, *J. pr.* [2] **84**, 404). — Blätter (aus Benzol). F: 154—155°. Schmeckt sehr bitter. Sehr wenig löslich in Benzol. — Liefert ein gelbes Pikrat vom Schmelzpunkt 200—203°.

α-Naphthyl-carbamidsäureazid $C_{11}H_8ON_4 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus α-Naphthylisocyanat und Stickstoffwasserstoffsäure in Äther oder Wasser (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **44** I, 662). — Krystalle (aus Benzol). F: 119—120°. Leicht löslich in Aceton, in Alkohol, Benzol und Essigester in der Wärme, sehr schwer in Äther. — Liefert beim Bromieren in Benzol [4-Brom-naphthyl-(1)]-carbamidsäureazid. Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Alkohol 1-Phenyl-4-α-naphthyl-semicarbazid.

N.N'-Di-α-naphthyl-thioharnstoff $C_{21}H_{16}N_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ *(S. 1242). B.* Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure in Wasser (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **81**, 463). — Blättchen (aus Toluol). F: 202—203°.

N-Methyl-N-cyan-α-naphthylamin, Methyl-α-naphthyl-cyanamid $C_{12}H_{10}N_2 = C_{10}H_7\cdot N(CH_3)\cdot CN$. *B.* Neben Trimethyl-α-naphthyl-ammoniumbromid beim Erwärmen von Dimethyl-α-naphthylamin mit Bromcyan auf dem Wasserbad (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **51**, 281). — Gelbliches Öl. Kp_5: 189—191°.

α-Naphthylisothiocyanat, α-Naphthylsenföl $C_{11}H_7NS = C_{10}H_7\cdot N:CS$ *(S. 1244). B.* Man behandelt das Ammoniumsalz oder das Kaliumsalz der α-Naphthyl-dithiocarbamidsäure mit Chlorameisensäureäthylester (KALUZA, *M.* **33**, 369). — F: 58°.

α-Äthoxy-isobuttersäure-α-naphthylamid $C_{16}H_{19}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 1247). B.* Aus α-Naphthylaminmagnesiumbromid und α-Äthoxy-isobuttersäureäthylester (BLAISE, PICARD, *Bl.* [4] **11**, 589). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 74°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester.

α-[Naphthyl-(1)-amino]-palmitinsäure $C_{26}H_{39}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot [CH_2]_{13}\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit α-Brom-palmitinsäure auf 100° (LE SUEUR, *Soc.* **99**, 832). — Nadeln (aus Petroläther). F: 72—73°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Aceton. — Zerfällt beim Erhitzen auf 190—300° in n-Pentadecyl-α-naphthylamin und Kohlendioxyd.

α-[Naphthyl-(1)-amino]-stearinsäure $C_{28}H_{43}O_2N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot [CH_2]_{15}\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit α-Brom-stearinsäure auf 100° (LE SUEUR, *Soc.* **99**, 831). — Tafeln (aus Ligroin). F: 69—70°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Aceton. — Zerfällt beim Erhitzen auf 190—300° in n-Heptadecyl-α-naphthylamin und Kohlendioxyd.

[3-Oxy-naphthoesäure-(2)]-α-naphthylamid $C_{21}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit α-Naphthylamin in Toluol oder Xylol in Gegenwart von Phosphortrichlorid oder Thionylchlorid (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 293897; *C.* **1916** II, 617; *Frdl.* **12**, 912). — Fast farbloses Krystallpulver (aus Xylol). F: 222—223°. In der Hitze löslich in Xylol, Eisessig und Chlorbenzol, schwer löslich in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff. Löst sich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe. — Wird unter der Bezeichnung Naphthol AS-BO zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser verwendet (*Schultz, Tab.* 7. Aufl., Bd. II, S. 399).

3-[α-Naphthyliminomethyl]-benzoesäure, Isophthalaldehydsäure-α-naphthylimid $C_{18}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Vermischen der alkoh. Lösungen von Isophthalaldehydsäure und α-Naphthylamin (SIMONIS, *B.* **45**, 1586). — Nadeln oder Blättchen. F: 164°.

4-[α-Naphthyliminomethyl]-benzoesäure, Terephthalaldehydsäure-α-naphthylimid $C_{18}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Vermischen der alkoh. Lösungen von Terephthalaldehydsäure und α-Naphthylamin (SIMONIS, *B.* **45**, 1590). — Gelbliche Prismen. F: 235°.

2.5-Bis-α-naphthylimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester bezw. 2.5-Bis-α-naphthylamino-cyclohexadien-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester $C_{32}H_{30}O_4N_2 = (C_{10}H_7 \cdot N:)_2C_6H_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ bezw. $(C_{10}H_7 \cdot NH)_2C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Succinylobernsteinsäurediäthylester mit α-Naphthylamin in Alkohol + Eisessig, zweckmäßig unter Luftausschluß (LIEBERMANN, *A.* **404**, 297; vgl. a. KAUFFMANN, *B.* **48**, 1268). — Nadeln. F: 230°. — Liefert mit Jod in Alkohol 2.5-Bis-α-naphthylamino-terephthalsäure-diäthylester (Syst. No. 1908).

γ-Phenoxy-β-[naphthyl-(1)-imino]-α-phenyl-buttersäurenitril bezw. γ-Phenoxy-β-[naphthyl-(1)-amino]-α-phenyl-crotonsäurenitril $C_{26}H_{20}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot N:C(CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5):C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Phenoxy-α-phenyl-acetessigsäurenitril mit α-Naphthylamin in Eisessig (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **83**, 175). — Rhomboeder (aus Alkohol). F: 145—150°.

α.ϑ-Bis-[naphthyl-(1)-amino]-octan, N.N'-Di-α-naphthyl-oktamethylendiamin $C_{28}H_{32}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot [CH_2]_8 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von α.α'-Bis-[naphthyl-(1)-amino]-sebacinsäure unter 30 mm Druck (LE SUEUR, *Soc.* **103**, 1123). — Nadeln (aus Methanol). F: 91—92°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Methanol und Alkohol.

α.α'-Bis-[naphthyl-(1)-amino]-sebacinsäure $C_{30}H_{32}O_4N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Erhitzen von α.α'-Dibrom-sebacinsäurediäthylester mit α-Naphthylamin auf 100°; man verseift ihn durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (LE SUEUR, *Soc.* **103**, 1123). — Krystallwarzen (aus Essigester). F: ca. 180° (Zers.). Unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol. — Liefert beim Erhitzen unter 30 mm Druck N.N'-Di-α-naphthyl-oktamethylendiamin.

Diäthylester $C_{34}H_{40}O_4N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* s. o. bei der Säure (LE SUEUR, *Soc.* **103**, 1123). — Krystallwarzen (aus Alkohol). F: 117° bis 119°. Unlöslich in Äther und Petroläther in der Kälte, leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform.

Benzolsulfonsäure-α-naphthylamid, Benzolsulfonyl-α-naphthylamin $C_{16}H_{13}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 1254)*. Liefert beim Bromieren in Eisessig N-Benzolsulfonyl-4-brom-naphthylamin-(1), beim Behandeln mit 2,5 Mol Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig N-Benzolsulfonyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) (MORGAN, GODDEN, *Soc.* **97**, 1711, 1715).

p-Toluolsulfonsäure-α-naphthylamid, p-Toluolsulfonyl-α-naphthylamin $C_{17}H_{15}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 1254)*. Gibt mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig N-p-Toluolsulfonyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) (MORGAN, EVENS, *Soc.* **115**, 1129).

N-Benzolsulfonyl-N-n-pentadecyl-α-naphthylamin $C_{31}H_{43}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Aus n-Pentadecyl-α-naphthylamin und Benzolsulfochlorid in Pyridin bei 100° (LE SUEUR, *Soc.* **99**, 833). — Nadeln (aus Alkohol). F: 68—69°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Aceton, schwer in kaltem Alkohol.

N-Benzolsulfonyl-N-n-heptadecyl-α-naphthylamin $C_{33}H_{47}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. *B.* Aus n-Heptadecyl-α-naphthylamin und Benzolsulfochlorid in Pyridin bei 100° (LE SUEUR, *Soc.* **99**, 832). — Nadeln (aus Chloroform). F: 66—68°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Aceton, schwer in kaltem Alkohol.

Substitutionsprodukte des α-Naphthylamins.

2-Chlor-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8NCl = C_{10}H_6Cl \cdot NH_2$ *(S. 1255)*. *B.* Beim Behandeln von 4-[2-Chlor-α-naphthalinazo]-anisol oder -phenetol mit Zinkstaub und Eisessig (CHARRIER, FERRERI, *G.* **41** II, 726, 729). — Nadeln (aus Petroläther). F: 56°.

N-Acetyl-2-chlor-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{10}ONCl = C_{10}H_6Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von 2-Chlor-naphthylamin-(1) mit Eisessig und wenig Acetanhydrid (CHARRIER, FERRERI, *G.* **41** II, 726). Durch kurzes Erhitzen von N.N-Diacetyl-2-chlor-naphthylamin-(1) mit alkoh. Kalilauge (CH., F.). — Nadeln (aus Alkohol oder verd. Alkohol). F: 191°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

N.N-Diacetyl-2-chlor-naphthylamin-(1) $C_{14}H_{12}O_2NCl = C_{10}H_6Cl \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 2-Chlor-naphthylamin-(1) mit überschüssigem Acetanhydrid in Gegenwart von Eisessig und Natriumacetat (CHARRIER, FERRERI, *G.* **41** II, 727). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 88°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

4-Brom-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8NBr = C_{10}H_6Br \cdot NH_2$ *(S. 1257)*. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{10}H_8NBr + C_6H_3O_6N_3$. Ziegelrote Nadeln. F: 195,5—196° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 782).

N-Acetyl-4-brom-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{10}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 1257)*. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei Einw. von überschüssigem Brom auf N-Acetyl-4-amino-thionaphthol-(1) in Chloroform (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* **45**, 477). — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,42) in warmem Eisessig N-Acetyl-4-brom-2-nitro-naphthylamin-(1) (MORGAN, GODDEN, *Soc.* **97**, 1709). — $C_{12}H_{10}ONBr + HBr$. Strohgelbe Nadeln (aus Eisessig). Erweicht bei 180—200°; zersetzt sich bei 205° (Z., SCH.).

N-Phenyl-N'-[4-brom-naphthyl-(1)]-harnstoff $C_{17}H_{13}ON_2Br = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [4-Brom-naphthyl-(1)]-carbamidsäureazid und Anilin in heißem Alkohol (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **44** I, 667). — Nadeln (aus Alkohol). F: 235° (Zers.). Leicht löslich in heißem Essigester, sehr schwer in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

N.N'-Bis-[4-brom-naphthyl-(1)]-harnstoff $C_{21}H_{14}ON_2Br_2 = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6Br$. *B.* Beim Kochen von [4-Brom-naphthyl-(1)]-carbamidsäure-azid mit alkoh. Natronlauge (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **44** I, 667). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145—146°. Löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Eisessig, unlöslich in Petroläther.

[4-Brom-naphthyl-(1)]-carbamidsäureazid $C_{11}H_7ON_4Br = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Durch Bromieren von α-Naphthyl-carbamidsäureazid in Benzol (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **44** I, 666). — Nadeln (aus Benzol). F: 150° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Benzol. — Stark lichtempfindlich. Gibt beim Kochen mit alkoh. Natronlauge N.N'-Bis-[4-brom-naphthyl-(1)]-harnstoff.

N-Benzolsulfonyl-4-brom-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{12}O_2NBrS = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Bromieren von Benzolsulfonyl-α-naphthylamin in warmem Eisessig (MORGAN, GODDEN, *Soc.* **97**, 1711). Beim Kochen von 4-Brom-naphthylamin-(1) mit Benzolsulfochlorid in wasserfreiem Pyridin (M., G.). — Violettstichige Nadeln (aus Alkohol). F: 148—149°. — Liefert beim Schütteln mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig N-Benzolsulfonyl-4-brom-2-nitro-naphthylamin-(1).

2.4-Dibrom-naphthylamin-(1) $C_{10}H_7NBr_2 = C_{10}H_5Br_2 \cdot NH_2$ *(S. 1257)*. *B.* Aus Benzal-α-naphthylamin durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit Brom in Chloroform, Zusatz von Pyridin, erneute Behandlung mit Brom und Kochen der Reaktionsflüssigkeit nach Zusatz von absol. Alkohol (FRANZEN, AASLUND, *J. pr.* [2] **95**, 165). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 113—115°.

N-Benzal-2.4-dibrom-naphthylamin-(1) $C_{17}H_{11}NBr_2 = C_{10}H_5Br_2 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dibrom-naphthylamin-(1) mit Benzaldehyd auf dem Wasserbad (FRANZEN, AASLUND, *J. pr.* [2] **95**, 165). — Krystalle (aus Alkohol). F: 75—76°.

4-Jod-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8NI = C_{10}H_6I \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Jod-1-nitro-naphthalin mit Zinkstaub in Eisessig (MORGAN, GODDEN, *Soc.* **97**, 1717). — Rotstichige Nadeln (aus Petroläther + Chloroform). F: 82—84° (Zers.). Ist sehr unbeständig.

8-Jod-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8NI = C_{10}H_6I \cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt 1.8-Azimino-naphthalin (Syst. No. 3811) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und Kupferpulver (SCHOLL, SEER, WEITZENBÖCK, *B.* **43**, 2207). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Methanol). F: 82°. — $C_{10}H_8NI + HCl$. Graue Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei 170° dunkel; F: 186—189° (Zers.). — $C_{10}H_8NI + HI$. Silbergraue Nadeln (aus Alkohol).

N-Acetyl-2-nitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 1258)*. Liefert beim Bromieren in warmem Eisessig N-Acetyl-4-brom-2-nitro-naphthylamin-(1) (MORGAN, GODDEN, *Soc.* **97**, 1709).

4-Nitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$ *(S. 1259)*. *B.* Durch Erwärmen des Nitrats des 4-Benzolazo-naphthylamins-(1) oder eines anderen 4-Arylazo-naphthylamins-(1) (CASALE, *G.* **45** II, 403). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 194—195°.

N-[2-Chlor-benzal]-4-nitro-naphthylamin-(1) $C_{17}H_{11}O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N:CH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Nitro-naphthylamin-(1) und 2-Chlor-benzaldehyd durch Zusammenschmelzen auf dem Wasserbad oder durch Erhitzen mit Natriumcarbonat und Kupferpulver in Naphthalin auf 220° (F. MAYER, STEIN, *B.* **50**, 1318). — Bräunliche Schuppen (aus Benzol + Alkohol) oder gelbliche Nadeln. F: 171°.

N-Äthyl-N-benzoyl-4-nitro-naphthylamin-(1) $C_{19}H_{16}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N-Äthyl-4-nitro-naphthylamin-(1) mit Benzoylchlorid in Toluol (MORGAN, COUZENS, *Soc.* **97**, 1693). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol oder Benzol). F: 121°.

N-[4-Nitro-phenyl]-N'-[4-nitro-naphthyl-(1)]-oxamid $C_{18}H_{12}O_6N_4 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von N-Phenyl-N'-α-naphthyl-oxamid mit Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbad (SUIDA, *M.* **32**, 213). — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig). Sintert bei 230° und zersetzt sich dann allmählich. Sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol, leicht in siedendem Eisessig. Unlöslich in Säuren. Löst sich in Kalilauge mit roter Farbe und wird aus der Lösung durch Säuren unverändert ausgeschieden.

N-Benzolsulfonyl-4-nitro-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{12}O_4N_2S = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 1260)*. F: 173° (MORGAN, GODDEN, *Soc.* **97**, 1715 Anm.). Gibt mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig N-Benzolsulfonyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1).

5-Nitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_8O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$ *(S. 1260)*.

S. 1260, Z. 20 v. u. statt „B. **169**", *lies „A.* **169**".

4-Brom-2-nitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_7O_2N_2Br = O_2N \cdot C_{10}H_5Br \cdot NH_2$ *(S. 1261)*. *B.* Beim Erhitzen von N-Benzolsulfonyl-4-brom-2-nitro-naphthylamin-(1) mit alkoh. Ammoniak auf 180° (MORGAN, GODDEN, *Soc.* **97**, 1709). — F: 200°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salmiak in heißem verdünntem Alkohol 4-Brom-naphthylendiamin-(1.2).

N-Acetyl-4-brom-2-nitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_9O_3N_2Br = O_2N \cdot C_{10}H_5Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 1261)*. *B.* Beim Behandeln von N-Acetyl-4-brom-naphthylamin-(1) mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig bei 60° (MORGAN, GODDEN, *Soc.* **97**, 1709). Beim Bromieren von N-Acetyl-2-nitro-naphthylamin-(1) in warmem Eisessig (M., G.). — F: 230°. — Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 210° entsteht eine aus Alkohol in silbergrauen Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 224—226°.

N-Benzolsulfonyl-4-brom-2-nitro-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{11}O_4N_2BrS = O_2N \cdot C_{10}H_5Br \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von N-Benzolsulfonyl-4-brom-naphthylamin-(1) mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig (MORGAN, GODDEN, *Soc.* **97**, 1711). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. — Liefert beim Kochen mit Eisenspänen in verd. Essigsäure N¹-Benzolsulfonyl-4-brom-naphthylendiamin-(1.2).

2.4-Dinitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_7O_4N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot NH_2$ *(S. 1262)*. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dinitro-naphthol-(1) mit alkoh. Ammoniak unter Druck auf 195—200° (MORGAN, EVENS, *Soc.* **115**, 1129). Beim Kochen von N-Benzolsulfonyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) mit alkoh. Schwefelsäure (M., GODDEN, *Soc.* **97**, 1716) oder beim Erwärmen von N-p-Toluolsulfonyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) mit ca. 90%iger Schwefelsäure auf 70° (M., E.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 239° (M., E.). — Gibt mit Nitrosylschwefelsäure in konz. Schwefelsäure 4-Nitro-1-diazo-naphthol-(2) $C_{10}H_5O_3N_3$ (Syst. No. 2199) (M., E.).

N-p-Tolyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) $C_{17}H_{13}O_4N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-1.3-dinitro-naphthalin mit p-Toluidin in Xylol (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 73). Beim Umsetzen von 2.4-Dinitro-naphthol-(1) mit p-Toluidin und p-Toluolsulfochlorid in Dimethylanilin oder Diäthylanilin (Mo., Mi.). Beim Behandeln von [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-isochinoliniumchlorid mit p-Toluidin in Alkohol (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* **408**, 330). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 201° (Z., Kr.), 203—204° (Mo., Mi.).

Glutacondialdehyd-mono-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)-imid] $C_{15}H_{11}O_5N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CHO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-pyridiniumchlorid durch kurze Einw. von Natronlauge oder besser alkoh.

Natriumäthylat-Lösung und Behandeln des blauvioletten Reaktionsproduktes mit wäßriger oder alkoh. Salzsäure (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* **408**, 298). — Rubinrote, grünglänzende Prismen (aus Chloroform). Beginnt bei ca. 140° unter Dunkelfärbung zu schmelzen; zersetzt sich bei ca. 190° explosionsartig. Sehr wenig löslich oder unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Wandelt sich bei Einw. von Aceton in eine isomere gelbe, gegen 190° (Zers.) schmelzende Verbindung um, die mit Chlorwasserstoff in Eisessig 4-Chlor-1.3-dinitro-naphthalin liefert. Beim Behandeln mit Methanol entsteht eine olivgrüne, in der Siedehitze eine braungelbe Form, die man auch beim Erhitzen mit Isobutylalkohol erhält; diese beiden Formen schmelzen bei ca. 170—180° und gehen bei Einw. von Aceton in die gelbe Form über. Wird durch Chlorwasserstoff in Eisessig in [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-pyridinium-chlorid zurückverwandelt, durch wäßr. Salzsäure unter Bildung von 2.4-Dinitro-naphthyl-amin-(1) gespalten. — Löst sich mit blauvioletter Farbe in alkoh. Alkali. — Das Phenyl-hydrazon schmilzt gegen 140° (Zers.) (Z., KR., *A.* **408**, 306).

Glutacondialdehyd-imid-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)-imid] $C_{15}H_{12}O_4N_4 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:NH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-pyridiniumchlorid mit Ammoniak in verd. Methanol (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* **408**, 309). — Braunviolettes bronzeschimmerndes Krystallpulver. F: 143° bis 145° (Zers.). Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; wird von Aceton unter Zersetzung gelöst. — Liefert beim Auflösen in Eisessig oder beim Kochen in Benzol Bis-[ε-(2.4-dinitro-naphthyl-(1)-imino)-α.γ-pentadienyl]-amin (s. u.). Beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure erhält man Ammoniak, Pyridin, 2.4-Dinitro-naphthylamin-(1) und geringe Mengen [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-pyridiniumchlorid. Wird durch siedende alkoholische Essigsäure, Acetanhydrid und siedende alkoholische Benzoesäure unter Bildung von 2.4-Dinitro-naphthol-(1) bezw. dessen Derivaten gespalten. Beim Behandeln mit Anilin entstehen Glutacondialdehyd-dianil und 2.4-Dinitro-naphthylamin-(1). Bei Einw. von Phenylhydrazin bildet sich das Phenylhydrazon des Glutacondialdehyd-mono-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)-imids]. — $C_{15}H_{12}O_4N_4 + HCl$. Goldorangefarbene Blättchen. Wird durch Wasser hydrolysiert. — $C_{15}H_{12}O_4N_4 + HNO_3$. Rotes Krystallpulver. Ist beständiger als das Hydrochlorid. — Chloroplatinat. Rote Krystalle.

Glutacondialdehyd-methylimid-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)-imid] $C_{16}H_{14}O_4N_4 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-pyridiniumchlorid mit Methylamin in Alkohol (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* **408**, 313). — Schwarzgrüne Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 123—125° (Zers.). — $C_{16}H_{14}O_4N_4 + HCl$. Rote Nadeln.

Glutacondialdehyd-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)-imid]-oxim $C_{15}H_{12}O_5N_4 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-pyridiniumchlorid mit Hydroxylaminhydrochlorid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* **408**, 307). — Braunrote grünschimmernde Schuppen (aus Alkohol). F: 166—167° (Zers.). Sehr wenig löslich in Aceton, Alkohol, Benzol und Chloroform. Löslich in Alkali mit braunroter Farbe. — Gibt beim Erwärmen mit Eisessig oder methylalkoholischer Salzsäure 2.4-Dinitro-naphthylamin-(1).

α-Acetoxy-ε-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)-imino]-α.γ-pentadien, Acetylderivat der Enolform des Glutacondialdehyd-mono-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)-imids] $C_{17}H_{13}O_6N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von Glutacondialdehyd-mono-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)-imids] mit Essigsäureanhydrid (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* **408**, 303). — Gelbes Krystallpulver (aus Essigsäureanhydrid). F: 166—167° (Zers.). Leicht löslich in heißem Essigsäureanhydrid, sonst sehr wenig löslich. — Gibt mit methylalkoholischer Salzsäure 2.4-Dinitro-naphthylamin-(1). Durch Behandeln mit alkoh. Alkali wird das Ausgangsmaterial zurückgebildet.

α-Benzoyloxy-ε-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)-imino]-α.γ-pentadien, Benzoylderivat der Enolform des Glutacondialdehyd-mono-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)-imids] $C_{22}H_{15}O_6N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man behandelt [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-pyridiniumchlorid mit Natriumäthylat in Alkohol und schüttelt die Reaktionslösung mit Benzoylchlorid (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* **408**, 304). — Blaßgelbes Pulver. F: 170—180° (Zers.). Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure 2.4-Dinitro-naphthylamin-(1).

α-[Carbäthoxy-oxy]-ε-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)-imino]-α.γ-pentadien, Carbäthoxyderivat der Enolform des Glutacondialdehyd-mono-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)-imids] $C_{18}H_{15}O_7N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man behandelt [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-pyridiniumchlorid mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung und setzt das Reaktionsprodukt mit Chlorameisensäureäthylester um (ZINCKE,

KROLLPFEIFFER, *A.* **408**, 305). — Citronengelbe Prismen (aus Aceton + Methanol). F: gegen 180° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Aceton. In heißem Eisessig unter Zersetzung löslich.

N-Acetyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_9O_5N_3 = (O_2N)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 1263)*. *B.* Durch Nitrierung von α-Acetnaphthalid mit Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig bei 70—96° (MORGAN, EVENS, *Soc.* **115**, 1129).

1-Dimethylamino-pentadien-(1.3)-al-(5)-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)-imid] $C_{17}H_{16}O_4N_4 = (O_2N)_2C_{10}H_5\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot N(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-pyridiniumchlorid mit Dimethylamin in Alkohol (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* **408**, 314). — Schwarze grünschimmernde Schuppen (aus Alkohol). F: ca. 178—180° (Zers.). — $C_{17}H_{16}O_4N_4 + HCl$. Dunkelrote grünschimmernde Schuppen.

Bis-[ε-(2.4-dinitro-naphthyl-(1)-imino)-α.γ-pentadienyl]-amin $C_{30}H_{21}O_8N_7 = [(O_2N)_2C_{10}H_5\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH]_2NH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Glutacondialdehyd-imid-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)-imid] durch Auflösen in Eisessig oder besser durch Kochen mit Benzol (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* **408**, 312). — Schwarzes Krystallpulver oder dunkelbraune Schuppen. F: ca. 195—200° (Zers.). Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in alkoh. Alkali mit tiefvioletter, in konz. Salzsäure und Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe.

N-Benzolsulfonyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{11}O_6N_3S = (O_2N)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Benzolsulfonyl-α-naphthylamin oder N-Benzolsulfonyl-4-nitro-naphthylamin-(1) mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig (MORGAN, GODDEN, *Soc.* **97**, 1715). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 185—186°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure 2.4-Dinitro-naphthylamin-(1), bei der Hydrolyse mit alkoh. Natronlauge 2.4-Dinitro-naphthol-(1).

N-p-Toluolsulfonyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) $C_{17}H_{13}O_6N_3S = (O_2N)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von p-Toluolsulfonyl-α-naphthylamin mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig bei 45—80° (MORGAN, EVENS, *Soc.* **115**, 1129). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 165—166°.

2.4.5-Trinitro-naphthylamin-(1) $C_{10}H_6O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4\cdot NH_2$ *(S. 1264)*. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von 4-Chlor-1.3.8-trinitro-naphthalin in Amylalkohol (RINDL, *Soc.* **103**, 1915). — Mikroskopische gelbe Prismen (aus Aceton oder Eisessig). F: 305°. Unlöslich in Alkohol, Toluol und Petroläther, schwer löslich in Eisessig, löslich in Aceton.

N.N-Dimethyl-2.4.5-trinitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{10}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-1.3.8-trinitro-naphthalin mit alkoh. Dimethylamin-Lösung (RINDL, *Soc.* **103**, 1916). — Orangefarbene Blättchen (aus Eisessig). F: 194,5—195,5°.

N-Äthyl-2.4.5-trinitro-naphthylamin-(1) $C_{12}H_{10}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-1.3.8-trinitro-naphthalin mit alkoh. Äthylamin-Lösung (RINDL, *Soc.* **103**, 1916). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 157—159°. Sehr wenig löslich in Äther, leicht in Eisessig.

N-Phenyl-2.4.5-trinitro-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{10}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{10}H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-1.3.8-trinitro-naphthalin und Anilin in Benzol (RINDL, *Soc.* **103**, 1915). — Tafeln (aus Eisessig). F: 218,5°. Unlöslich in Äther, Alkohol und Petroläther, ziemlich leicht löslich in Benzol und Eisessig.

N-Benzoyl-4-azido-naphthylamin-(1) $C_{17}H_{12}ON_4 = N_3\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der freiwilligen Zersetzung von 1-Benzamino-naphthalin-diazoniumazid-(4) (Syst. No. 2203) (MORGAN, COUZENS, *Soc.* **97**, 1697). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167—170° (Zers.). — Wird am Licht rasch gelb.

2. ***2-Amino-naphthalin, Naphthylamin-(2), β-Naphthylamin*** $C_{10}H_9N$ = [Naphthalinring]$\cdot NH_2$ *(S. 1265)*.

Physikalische Eigenschaften.

F: 111,3° (JOUNIAUX, *Bl.* [4] **11**, 550), 111,5° (BASKOW, Ж. **50**, 592; *C.* **1923** III, 1026). Viscosität bei 130°: 0,0134 g/cm sec (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1015). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **101**, 1319; MORGAN, REILLY, *Soc.* **103**, 1502; in alkoh. Salzsäure: P., *Soc.* **101**, 1320. Fluorescenzspektrum in Alkohol oder Äther: DICKSON,

C. 1912 I, 27. Zur Fluorescenz vgl. a. GOLDSTEIN, C. 1911 II, 342; *Phys. Z.* 12, 614. Photoelektrisches Verhalten: PAULI, *Ann. Phys.* [4] 40, 686. — Thermische Analyse der binären Systeme mit 1.3-Dinitro-benzol, 1.3.5-Trinitro-benzol, Trimethylcarbinol, 4-Nitro-phenol, β-Naphthol, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon und Pyrogallol s. u. und S. 534 bei additionellen Verbindungen. Thermische Analyse der binären Systeme mit Anthracen: OLIVARI, C. 1913 I, 2001; mit 1.2-Dinitro-benzol (Eutektikum bei 73,5° und 49 Gew.-% β-Naphthylamin), 1.4-Dinitro-benzol (Eutektikum bei 88° und 67 Gew.-% β-Naphthylamin; eine äquimolekulare Verbindung?), 2.4-Dinitro-toluol (Eutektikum bei 42° und 34 Gew.-% β-Naphthylamin), 2-Nitro-phenol (Eutektikum bei 35,9° und 16,5 Gew.-% β-Naphthylamin), 3-Nitro-phenol (Eutektikum bei 61° und 39 Gew.-% β-Naphthylamin; eine äquimolekulare Verbindung?) und mit 2.4-Dinitro-phenol (eine äquimolekulare Verbindung?): KREMANN, GRASSER, *M.* 37, 728, 737; mit α-Naphthol (Eutektikum bei 47° und 56,5 Gew.-% α-Naphthol): KR., STROHSCHNEIDER, *M.* 39, 513, 541; mit Triphenylcarbinol: KR., WLK, *M.* 40, 243, 254; mit d-Campher (Eutektikum bei 55° und 64 Mol.-% Campher): JOUNIAUX, *C. r.* 154, 1592; *Bl.* [4] 11, 550; mit Benzophenon (Eutektikum bei 34,5° und 77 Gew.-% Benzophenon): KR., SCHADINGER, *M.* 39, 835; mit Benzoesäure (Eutektikum bei 78,7° und 50 Mol-% Benzoesäure): BASKOW, Ж. 50, 593; C. 1923 III, 1026. Thermische Analyse einiger ternärer Gemische aus β-Naphthylamin, 1.3.Dinitro-benzol, 4-Nitro-toluol, 3-Nitro-phenol, 4-Nitro-phenol und 2.4-Dinitro-phenol: KR., GR., *M.* 37, 771. Dichte und Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat: THOLE, *Soc.* 103, 320. Elektrisches Leitvermögen der Gemische mit Naphthalin bei 100° und mit Benzoesäure bei 87° und 100°: B., Ж. 50, 598, 602; C. 1923 III, 1026. — β-Naphthylamin erniedrigt die Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoessigsäureäthylester in Alkohol bei Gegenwart von Pikrinsäure (SNETHLAGE, *Ph. Ch.* 85, 219).

Chemisches Verhalten.

β-Naphthylamin geht in β.β-Dinaphthylamin über beim Erhitzen mit geringen Mengen Jod auf 230° oder beim Kochen mit Anilin und wenig Jod (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] 89, 23; KNOLL & Co., D. R. P. 241853; C. 1912 I, 178; *Frdl.* 10, 180; vgl. a. KNOE., *J. pr.* [2] 89, 35) oder beim Zusammenschmelzen mit Benzoesäure (HOFMANN, *B.* 20, 1803; BASKOW, Ж. 50, 604; C. 1923 III, 1026). Beim Erhitzen mit Schwefel und wenig Jod auf 200° entsteht Thio-β.β-dinaphthylamin (KNOE., *J. pr.* [2] 89, 13; KNOLL & Co., D. R. P. 247186; C. 1912 II, 73; *Frdl.* 10, 298). β-Naphthylamin wird beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren, am raschesten beim Erwärmen mit schwefliger Säure oder unterphosphoriger Säure auf 100°, oder mit verd. Salzsäure im Einschlußrohr auf 150° in β-Naphthol übergeführt (FRANZEN, KEMPF, *B.* 50, 101). Wärmetönung beim Diazotieren von salzsaurem β-Naphthylamin: SWIETOSLAWSKI, Ж. 43, 1078; *B.* 44, 2440. Sulfonierung von β-Naphthylamin unter verschiedenen Bedingungen: GREEN, VAKIL, *Soc.* 113, 36. β-Naphthylamin liefert mit 1 Mol Quecksilberacetat in verd. Essigsäure 1-Acetoxymercuri-2-amino-naphthalin (BRIEGER, SCHULEMANN, *J. pr.* [2] 89, 140; GADAMER, *Z. ang. Ch.* 26, 629). Liefert beim Erhitzen mit 2.4-Dioxy-benzhydrol und Zinkchlorid auf 200° 6-Oxy-9-phenyl-1,2-benzo-acridan; analog verläuft die Reaktion mit 2.4-Dioxy-4'-methoxy-benzhydrol bei Abwesenheit von Zinkchlorid bei 160° (POPE, HOWARD, *Soc.* 97, 976) Beim Kochen mit Mesoxalsäuremethyl- bezw. -äthylester und Eisessig erhält man 4.5-Benzo-dioxindol-carbonsäure-(3)-methylester bezw. -äthylester $C_{10}H_6<\begin{matrix}NH\\C(OH)\cdot CO_2\cdot R\end{matrix}>CO$ (GUYOT, MARTINET, *C. r.* 156, 1627; M., *A. ch.* [9] 11, 42). Beim Erwärmen mit p-Diazoaminotoluol, salzsaurem p-Toluidin und überschüssigem p-Toluidin auf 50° entsteht 1-p-Toluolazo-naphthylamin-(2) (NORMAN, *Soc.* 115, 673, 679).

Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen: *Schultz Tab.* 7. Aufl., Bd. II, S. 401.

Salze und additionelle Verbindungen des β-Naphthylamins.

(Zur Anordnung vgl. den Artikel Anilin, S. 140 ff.)

$C_{10}H_9N + HCl$. F: 254° (DEHN, *Am. Soc.* 34, 1405). — $C_{10}H_9N + HBr + AuBr_3$. Tief dunkelrotbraune rhombische (?) Blättchen (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* 85, 397). — Magnesiumverbindung: BASF, D. R. P. 287601; C. 1915 II, 992; *Frdl.* 12, 123. — Calcium-β-naphthylimid. *B.* Durch Erhitzen von β-Naphthylamin mit Calciumhydrid unter Luftabschluß (EBLER, D. R. P. 283597; C. 1915 I, 1102; *Frdl.* 12, 122). — $2C_{10}H_9N + 2HBr + TeBr_4$. Orangerote Blättchen (G., FLURY, *J. pr.* [2] 86, 166). — $2C_{10}H_9N + 2HCl + OsCl_4$. Rhombische, bräunlichrote Blättchen (G., *B.* 44, 312). Schwer löslich in heißem Alkohol, heißem Wasser und heißer verdünnter Salzsäure. — $2C_{10}H_9N + 2HBr + PtBr_4$. Rötlichgelbe Tafeln und Prismen. Schmilzt nicht bis 275° (G., *B.* 43, 3234). — Verbindung mit 1.3-Dinitro-benzol $C_{10}H_9N + C_6H_4O_4N_2$. F: 57° (BUGUET, *C. r.* 151, 312), 53,3° (Zers.) (KREMANN, GRASSER, *M.* 37, 728, 737). Wenig beständig (B.). Liefert mit 1.3-Dinitro-benzol ein Eutektikum bei 51,8° und ca. 36 Gew.-% β-Naphthylamin (KR., GR.). Schmelzpunktserniedrigung durch Zusatz von 4-Nitro-toluol: KR., GR., *M.* 37, 771. — Verbindung mit

4-Chlor-1.3-dinitro-benzol $C_{10}H_9N + C_6H_3O_4N_2Cl$. Zur Konstitution vgl. BUEHLER, HISEY, WOOD, *Am. Soc.* **52**, 1939. Granatrote Krystalle. F: 65° (BUGUET, *C. r.* **151**, 313). Gibt mit Naphthalin ein Eutektikum bei 73° (BUGUET). Geht beim Erwärmen in [2.4-Dinitro-phenyl]-β-naphthylamin über (BUGUET). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{10}H_9N + C_6H_3O_6N_3$. F: 161° (KR., GR., *M.* **37**, 731, 743). Bildet je ein Eutektikum mit 1.3.5-Trinitro-benzol bei 108° und 9 Gew.-% β-Naphthylamin und mit β-Naphthylamin bei 98° und 82 Gew.-% β-Naphthylamin. — Verbindung mit Trimethylcarbinol $C_{10}H_9N + 2C_4H_{10}O$. F: 92° (KR., WLK, *M.* **40**, 212, 235). Thermische Analyse des Systems mit β-Naphthyl-amin und Trimethylcarbinol: KR., W. — Verbindung mit 4-Nitro-phenol $C_{10}H_9N + C_6H_5O_3N$. F: 81,5° (KR., GR., *M.* **37**, 732, 746). Bildet je ein Eutektikum mit 4-Nitro-phenol bei 78° und 35 Gew.-% β-Naphthylamin und mit β-Naphthylamin bei 79° und 65,5 Gew.-% β-Naphthylamin. Schmelzpunktserniedrigung durch Zusatz von 4-Nitro-toluol: KR., GR., *M.* **37**, 771. — Verbindung mit β-Naphthol $C_{10}H_9N + 2C_{10}H_8O$. F: 120,3° (KR., STROHSCHNEIDER, *M.* **39**, 512, 535). Liefert je ein Eutektikum mit β-Naphthol bei 115° und 9 Gew.-% β-Naphthylamin und mit β-Naphthylamin bei 104° und 88 Gew.-% β-Naphthylamin (KR., STR.). Über eine angebliche Verbindung aus je 1 Mol β-Naphthylamin und β-Naphthol (F: 125—126°) vgl. DOLLINGER, *M.* **31**, 654. — Verbindung mit Brenzcatechin $C_{10}H_9N + C_6H_6O_2$. F: 77,6° (KR., CSANYI, *M.* **37**, 757, 759). Bildet je ein Eutektikum mit Brenz-catechin bei 75° und 43 Gew.-% β-Naphthylamin und mit β-Naphthylamin bei 76,8° und 65,7 Gew.-% β-Naphthylamin. — Verbindung mit Resorcin $C_{10}H_9N + C_6H_6O_2$. F: 81,3° (KR., CS.). Bildet je ein Eutektikum mit Resorcin bei 78° und 38 Gew.-% β-Naphthyl-amin und mit β-Naphthylamin bei 80,5° und 64 Gew.-% β-Naphthylamin. — Verbindung mit Hydrochinon $2C_{10}H_9N + C_6H_6O_2$. F: 141,7° (KR., CS.). Bildet je ein Eutektikum mit Hydrochinon bei 138,5° und 54 Gew.-% β-Naphthylamin und mit β-Naphthylamin bei 106° und 98 Gew.-% β-Naphthylamin. — Verbindung mit Pyrogallol $2C_{10}H_9N + C_6H_6O_3$. F: 122,5° (KR., ZECHNER, *M.* **39**, 780, 793). Bildet je ein Eutektikum mit Pyrogallol bei 108,3° und 64 Gew.-% Pyrogallol und mit β-Naphthylamin bei 105° und 6 Gew.-% Pyrogallol. — Neutrales Salz der d-Camphersäure. $[\alpha]_D^{20}$: +18,7° (in Alkohol; c = 2,5) (HILDITCH, *Soc.* **99**, 228). — Salz der [d-Campher]-π-sulfonsäure $C_{10}H_9N + C_{10}H_{16}O_4S + 3,5\ H_2O$. Cremefarbiges Krystallpulver. F: ca. 118—121° (H., *Soc.* **99**, 228, 237). $[\alpha]_D^{20}$: +21,5° (in Chloroform; c = 5).

Funktionelle Derivate des β-Naphthylamins.

Methyl-β-naphthylamin $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 1273)*. *B.* Aus β-Naphthol und Methylamin in Wasser bei 200—220° unter Druck (MORGAN, EVENS, *Soc.* **115**, 1141). — Kp_{60}: 207°; Kp_{766}: 317°. — Wird an der Luft schnell dunkel. Überführung in Azofarbstoffe: M., E., *Soc.* **115**, 1143.

Dimethyl-β-naphthylamin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 1273)*. D_4^{55}: 1,029; Viscosität bei 55°: 0,03365 g/cmsec (THOLE, *Soc.* **103**, 320); Viscosität bei 130°: 0,00952 g/cmsec (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1015). — Verbindung mit 1.3-Dinitro-benzol $C_{12}H_{13}N + C_6H_4O_4N_2$. Dunkelrote Nadeln. F: 52—53° (VAN ROMBURGH, *C.* **1911** II, 444).

Äthyl-β-naphthylamin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C_2H_5$ *(S. 1274)*. Kp_{10-12}: 167° (MEISENHEIMER, *A.* **385**, 128). — Beim Erwärmen mit Mesoxalsäuremethyl- bezw. -äthylester und Eisessig auf dem Wasserbad erhält man 1-Äthyl-4.5-benzo-dioxindol-carbonsäure-(3)-methylester bezw. -äthylester $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_2H_5)}{C(OH)(CO_2\cdot R)}>CO$ (GUYOT, MARTINET, *C. r.* **156**, 1627; M., *A. ch.* [9] **11**, 55).

Methyl-äthyl-β-naphthylamin $C_{13}H_{15}N = C_{10}H_7\cdot N(CH_3)\cdot C_2H_5$ *(S. 1274)*. *B.* {Man erhitzt . . . . Äthyl-β-naphthylamin und CH_3I . . . . (REYCHLER, *Bl.* [3] **27**, 970}; vgl. MEISENHEIMER, *A.* **385**, 128). — Liefert bei der Oxydation mit CAROscher Säure Methyl-äthyl-β-naphthylaminoxyd (M.).

Methyl-äthyl-β-naphthylaminoxyd $C_{13}H_{15}ON = C_{10}H_7\cdot N(:O)(CH_3)(C_2H_5)$.

a) dl-Form. *B.* Aus Methyl-äthyl-β-naphthylamin bei der Oxydation mit CAROscher Säure (MEISENHEIMER, *A.* **385**, 128). — Schuppen mit $3H_2O$ (aus Essigester). F: 70°; zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, sehr wenig in Benzol, unlöslich in Äther. Zerfließt im Exsiccator unter Wasserverlust. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{13}H_{15}ON + C_{10}H_{15}O_4BrS$ (das zugrundeliegende Methyl-äthyl-β-naphthylaminoxyd war nicht völlig inaktiv, $[\alpha]_D$: +1° in alkoh. Lösung). Nadeln (aus Essigester). Zersetzt sich bei 135°. $[\alpha]_D$: +55,1° (in Wasser; c = 2,6). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther.

b) d-Form. *B.* Aus der dl-Form über das saure d-Tartrat (MEISENHEIMER, *A.* **385**, 133). — Nädelchen mit $3H_2O$ (aus Essigester + Äther). F: 67—70°. $[\alpha]_D$: +14,8° (in Wasser; c = 2), +25° (in verd. Salzsäure; c = 1,2). — Pikrat $C_{13}H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle

(aus Methanol). Zersetzt sich bei 118—119°. Leicht löslich in Alkohol und Nitrobenzol, fast unlöslich in Wasser. — Saures d-Tartrat $C_{13}H_{15}ON + C_4H_6O_6$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 132—135° (Zers.). $[\alpha]_D$: +30,7° (in Wasser; c = 1,7). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. Die Lösungen zersetzen sich sehr leicht.

c) l-Form. *B.* Aus der dl-Form über das saure l-Tartrat (MEISENHEIMER, *A.* **385**, 134). — $[\alpha]_D$: —15,4° (in Wasser; c = 1,6). — Saures l-Tartrat $C_{13}H_{15}ON + C_4H_6O_6$. Nädelchen (aus Alkohol + Äther). F: 132—135° (Zers.). $[\alpha]_D$: —30,7° (in Wasser; c = 2,5). Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester und Wasser, unlöslich in Äther. Die Lösungen zersetzen sich sehr leicht.

n-Pentadecyl-β-naphthylamin $C_{25}H_{39}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α-[Naphthyl-(2)-amino]-palmitinsäure auf 190—300° (LE SUEUR, *Soc.* **99**, 830). — Tafeln (aus Alkohol). F: 53—54°. Leicht löslich in Petroläther, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser; leicht löslich in konz. Schwefelsäure, unlöslich in Salzsäure. — $C_{25}H_{39}N + HCl$. Nadeln (aus Chloroform und Petroläther). F: 176—177°. Leicht löslich in heißem Chloroform, unlöslich in Alkohol, Äther und Petroläther.

n-Heptadecyl-β-naphthylamin $C_{27}H_{43}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. *B.* Aus α-[Naphthyl-(2)-amino]-stearinsäure beim Erhitzen auf 190—300° (LE SUEUR, *Soc.* **99**, 828). — Tafeln (aus Alkohol). F: 59—61°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Petroläther und Aceton, unlöslich in Wasser; leicht löslich in konz. Schwefelsäure, unlöslich in Salzsäure. — $C_{27}H_{43}N + HCl$. Nadeln (aus Chloroform und Petroläther). F: 170—171°. Unlöslich in Alkohol, Äther und Petroläther, leicht löslich in siedendem Chloroform.

Phenyl-β-naphthylamin $C_{16}H_{13}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 1275)*. *B.* Aus β-Naphthol und Anilin in Gegenwart von Jod bei 180—190° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 17; KNOLL & Co., D. R. P. 241853; *C.* **1912** I, 178; *Frdl.* **10**, 180). — F: 108°; Kp_{15}: ca. 237° (KNOE.; KNOLL & Co.). — Verbindungen mit 1.3.5-Trinitro-benzol. $C_{16}H_{13}N + C_6H_3O_6N_3$. Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 109° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 789). — $C_{16}H_{13}N + 2C_6H_3O_6N_3$. Tief rotbraune Tafeln (aus Alkohol). F: 115,5° (korr.) (S., B.).

[2-Chlor-phenyl]-β-naphthylamin $C_{16}H_{12}NCl = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus β-Naphthol und o-Chlor-anilin in Gegenwart von Jod bei 180—200° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 17; KNOLL & Co., D. R. P. 241853; *C.* **1912** I, 178; *Frdl.* **10**, 180). — Krystalle (aus Alkohol). F: 89°. $Kp_{13,5}$: 236—238°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung, die auf Zusatz von Salpetersäure in Dunkelrot übergeht.

[3-Chlor-phenyl]-β-naphthylamin $C_{16}H_{12}NCl = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus β-Naphthol, m-Chlor-anilin und wenig Jod bei 180—200° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 17; KNOLL & Co., D. R. P. 241853; *C.* **1912** I, 178; *Frdl.* **10**, 180). — Krystalle (aus Alkohol). F: 101°. Kp_{11}: 250—253°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung, die auf Zusatz von Salpetersäure in Braun übergeht.

[4-Chlor-phenyl]-β-naphthylamin $C_{16}H_{12}NCl = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus β-Naphthol, p-Chlor-anilin und wenig Jod bei 180—200° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 18; KNOLL & Co., D. R. P. 241853; *C.* **1912** I, 178; *Frdl.* **10**, 180). — Krystalle (aus Alkohol). F: 101°. Kp_{13}: 251,5°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbliche Färbung, die auf Zusatz von Salpetersäure in Orangerot übergeht.

[2.4.6-Trinitro-phenyl]-β-naphthylamin, Pikryl-β-naphthylamin $C_{16}H_{10}O_6N_4 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ *(S. 1277)*. Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und siedender alkoholischer Schwefelsäure Diamino-ang.-naphthophenazin (s. nebenstehende Formel) (KEHRMANN, RIERA Y PUNTI, *B.* **44**, 2619). — $C_{16}H_{10}O_6N_4 + CH_3 \cdot OK$. Schwarze Nadeln. F: ca. 173° (BUSCH, KÖGEL, *B.* **43**, 1558). Verwittert an der Luft. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{16}H_{10}O_6N_4 + C_2H_5 \cdot OK$. Schwarze Nadeln. F: 168° (B., K.). Verhalten gegen konzentrierte alkoholische Kalilauge: B., K. — $KC_{16}H_9O_6N_4 + (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot OK$ (?). Hellrot, amorph (B., K.).

Methyl-[2.4-dinitro-phenyl]-β-naphthylamin $C_{17}H_{13}O_4N_3 = C_{10}H_7 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Kochen von Methyl-β-naphthylamin mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol, Natriumacetat und Alkohol (MORGAN, EVENS, *Soc.* **115**, 1144). — Orangerote Prismen (aus Benzol oder Eisessig). F: 183°.

o-Tolyl-β-naphthylamin $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 1277)*. *B.* Aus β-Naphthol, o-Toluidin und wenig Jod bei 180—200° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 18; KNOLL & Co., D. R. P. 241853; *C.* **1912** I, 178; *Frdl.* **10**, 180). — Krystalle (aus Ligroin). F: 95°; Kp_{14}: 235—237° (KNOE.; KN. & Co.). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{17}H_{15}N + 2C_6H_3O_6N_3$. Rote Tafeln (aus Alkohol). F: 120,5—121° (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 790).

[4-Chlor-2-methyl-phenyl]-β-naphthylamin $C_{17}H_{14}NCl = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Naphthol, 5-Chlor-2-amino-toluol und wenig Jod bei 180—200° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 20; KNOLL & Co., D. R. P. 241853; *C.* **1912** I, 178; *Frdl.* **10**, 180). — Krystalle (aus Ligroin). F: 75°; $Kp_{15,5}$: 262—264° (KNOE.; KN. & Co.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung, die auf Zusatz von Salpetersäure carminrot wird (KNOE.).

m-Tolyl-β-naphthylamin $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 1277)*. *B.* Aus β-Naphthol, m-Toluidin und wenig Jod bei 180—200° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 18; KNOLL & Co., D. R. P. 241853; *C.* **1912** I, 178; *Frdl.* **10**, 180). — Krystalle (aus Alkohol). F: 68—69°; Kp_{15}: 243—246° (KNOE.; KN. & Co.). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitrobenzol $C_{17}H_{15}N + 2C_6H_3O_6N_3$. Ziegelrote Tafeln (aus Alkohol). F: 111—111,5° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 790).

[2.6 - Dinitro - 4 - methyl - phenyl] - β - naphthylamin $C_{17}H_{13}O_4N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluolsulfonsäure-[2.6-dinitro-4-methyl-phenylester] mit β-Naphthylamin und Natriumacetat (HANTZSCH, *B.* **43**, 1673). — Dunkelrot. F: 190°.

Benzyl-β-naphthylamin $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 1278)*. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{17}H_{15}N + C_6H_3O_6N_3$. Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 141° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 788). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitrotoluol $C_{17}H_{15}N + C_7H_5O_6N_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 106,5° (korr.) (S., B.).

[2.4.6-Trinitro-benzyl]-β-naphthylamin $C_{17}H_{12}O_6N_4 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-benzylbromid und β-Naphthylamin in siedendem Benzol (REICH, WETTER, WIDMER, *B.* **45**, 3058). — Braune Nadeln. F: 150°.

Methyl-benzyl-β-naphthylamin $C_{18}H_{17}N = C_{10}H_7 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Methyl-β-naphthylamin mit Benzylchlorid in 10%iger Natronlauge (MORGAN, EVENS, *Soc.* **115**, 1144). — Nadeln. F: 82—83°. Löslich in Benzol, Aceton und Alkohol.

Dibenzyl - β - naphthylamin $C_{24}H_{21}N = C_{10}H_7 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ *(S. 1278)*. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{24}H_{21}N + C_6H_3O_6N_3$. Purpurschwarze Nadeln (aus Alkohol). F: 126—126,5° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 791). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol $C_{24}H_{21}N + C_7H_5O_6N_3$. Tiefrote Nadeln (aus Alkohol). F: 108° (korr.) (S., B.).

β.β-Dinaphthylamin $C_{20}H_{15}N = (C_{10}H_7)_2NH$ *(S. 1278)*. *B.* Aus β-Naphthylamin beim Erhitzen mit wenig Jod auf 230° oder beim Kochen mit Anilin und wenig Jod (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 23, 35; KNOLL & Co., D.R.P. 241853; *C.* **1912** I, 178; *Frdl.* **10**, 180). — F: 170,5° (KNOE.; KN. & Co.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton unter Kühlung die Verbindung $C_{40}H_{28}N_2$ (s. bei Tetra-β-naphthyl-tetrazen; Syst. No. 2248); beim Behandeln mit 2 Mol Natriumäthylat und 2 Atomen Jod in Alkohol + Äther entsteht die gleiche Verbindung neben x.x-Dijod-β.β-dinaphthylamin (WIELAND, SÜSSER, *A.* **392**, 179, 180). Gibt beim Erhitzen mit Schwefel auf 250° (RIS, *B.* **19**, 2241), in Gegenwart von wenig Jod schon bei 189° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 13) Thio-β-dinaphthylamin (Syst. No. 4204). Liefert beim Verschmelzen mit Arsentrichlorid die Verbindung $C_{10}H_6{<}{}^{As(Cl)}_{NH}{>}C_{10}H_6$ (Syst. No. 4720) (BAYER & Co., D.R.P. 281049; *C.* **1915** I, 72; *Frdl.* **12**, 843). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{20}H_{15}N + 2C_6H_3O_6N_3$. Tiefbraune Prismen (aus Toluol). F: 174° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 790).

Benzal-β-naphthylamin, Benzaldehyd-β-naphthylimid $C_{17}H_{13}N = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ *(S. 1281)*. Thermische Analyse des Systems mit Benzal-α-naphthylamin (Eutektikum bei 47,5° und 39 Gew.-% Benzal-β-naphthylamin): PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] **13**, 884. — Liefert bei Einw. von 1 Mol Brom in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung ein Dibromid (s. u.) (FRANZEN, EIDIS, *J. pr.* [2] **88**, 759; JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1433). — Hydrochlorid. Intensiv gelb (ISMAILSKI, Ж. **47**, 1640; *C.* **1916** II, 251). — Hydrojodid. Gelbe Flocken (I.). Existiert auch in einer orangefarbenen, bei —15° beständigen Form. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{17}H_{13}N + 2C_6H_3O_6N_3$. Tiefgelbe Nadeln. F: 150,5—151° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 793).

Dibromid $C_{17}H_{13}NBr_2$. Zur Konstitution vgl. JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1427; HANTZSCH, *B.* **48**, 1343. — *B.* s. o. — Hellgelbes Krystallpulver. Wird bei 160° dunkel; F: 197—198° (JA., JU., *Soc.* **105**, 1433). — Geht in 1-Brom-naphthylamin-(2) über beim Behandeln mit Pyridin oder beim Kochen mit absol. Alkohol (FRANZEN, EIDIS, *J. pr.* [2] **88**, 756, 759) oder beim Behandeln mit Säuren oder Basen (JA., JU.). Gibt bei mehrmaligem aufeinanderfolgendem Behandeln mit Brom und Pyridin und nachfolgendem Kochen des Reaktionsproduktes mit Alkohol 1.3.6-Tribrom-naphthylamin-(2) (FR., AASLUND, *J. pr.* [2] **95**, 164).

[2-Nitro-benzal]-β-naphthylamin $C_{17}H_{12}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ *(S. 1282)*. Gelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 95—96° (korr.) (SENIER, CLARKE, *Soc.* **105**, 1924). Farbänderung bei Temperaturänderung und beim Belichten: S., CL.

Cinnamal-β-naphthylamin, Zimtaldehyd-β-naphthylimid $C_{19}H_{15}N = C_{10}H_7 \cdot N: CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ *(S. 1282)*. F: 106° (PASCAL, *Bl.* [4] **15**, 462), 124° (korr.) (SENIER, GALLAGHER, *Soc.* **113**, 32). Thermische Analyse des Systems mit trans-trans-α.δ-Diphenyl-α.γ-butadien (Eutektikum bei 78,8° und 73,5 Gew.-% Cinnamal-β-naphthylamin): P. — Farbänderung beim Belichten: S., G.

Glutacondialdehyd-bis-β-naphthylimid bezw. 1-β-Naphthylamino-pentadien-(1.3)-al-(5)-β-naphthylimid $C_{25}H_{20}N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_{10}H_7$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ *(S. 1282)*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von β-Naphthylamin mit N-[β-Chlor-α.β-di-o-tolylimino-äthyl]-pyridiniumchlorid $C_5H_5N(Cl) \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CCl:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (s. bei Pyridin, Syst. No. 3051) oder mit [2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (REITZENSTEIN, BREUNING, *J. pr.* [2] **83**, 115). — Orangegelbe Krystalle (aus Methanol). F: 112°. Absorptionsspektrum in Alkohol: R., BR., *J. pr.* [2] **83**, 130. — $C_{25}H_{20}N_2 + HCl$. Rote Nadeln (aus Alkohol + Methanol). F: 139°.

3-β-Naphthylimino-d-campher, [d-Campher]-chinon-β-naphthylimid-(3) $C_{20}H_{21}ON = \begin{matrix} C_{10}H_7 \cdot N:C \\ OC \end{matrix}\!\!>\!C_8H_{14}$. *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von Campherchinon und β-Naphthylamin auf dem Wasserbad (SINGH, MAZUMDER, *Soc.* **115**, 573). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 140—142°; $[\alpha]_D^{31}$: +650,5° (in Methanol; c = 0,57); $[\alpha]_D^{32}$: +682,0° (in Chloroform; c = 0,48) (S., M.); $[\alpha]_D^{20}$: +720,5° (in Chloroform) (FORSTER, SPINNER, *Soc.* **115**, 891). Zeigt schwache Mutarotation (S., M.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Methanol, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser (S., M.). — Beim Schütteln der Lösung in Äther mit Zinkstaub und Natronlauge entsteht 3-β-Naphthylamino-d-campher (F., SP.).

β-[Naphthyl-(2)-imino]-butyrophenon bezw. ω-{α-[Naphthyl-(2)-amino]-äthyliden}-acetophenon $C_{20}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(CH_3): CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Naphthylamin und Benzoylaceton in Xylol bei 150° (TURNER, *Soc.* **111**, 3). — Citronengelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 151° (unkorr.).

Anthrachinon-β-naphthylimid, 10-β-Naphthylimino-anthron-(9) $C_{24}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot N:C\!<\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Aus 10-β-Naphthylamino-anthron-(9) bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid (K. H. MEYER, SANDER, *A.* **396**, 149). — Dunkelrote Krystalle (aus Benzin). F: 167—168°. — Wird durch alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung zu 10-β-Naphthylamino-anthranol-(9) reduziert.

Salicylal-β-naphthylamin, Salicylaldehyd-β-naphthylimid $C_{17}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot N: CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 1283)*. Bei der Bildung aus Salicylaldehyd und β-Naphthylamin in Alkohol entsteht zuerst die gelbe Form, die bei längerer Berührung mit Alkohol in die rote Form übergeht; hohe Konzentration und tiefe Temperatur begünstigen die Entstehung der roten Form; die thermotrope und phototrope gelbe und rote Form sind identisch mit der gelben und roten Form, die bei verschiedenen Darstellungsweisen erhalten werden (SENIER, SHEPHEARD, CLARKE, *Soc.* **101**, 1952). Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der photochemischen Reaktion von der Wellenlänge: PADOA, ZAZZARONI, *R. A. L.* [5] **24** I, 833.

[5-Brom-2-oxy-benzal]-β-naphthylamin $C_{17}H_{12}ONBr = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_3Br \cdot OH$. *B.* Aus β-Naphthylamin und 5-Brom-salicylaldehyd in Alkohol (SENIER, SHEPHEARD, CLARKE, *Soc.* **101**, 1956). — Gelbliche Krystalle (aus Petroläther). F: 158—159° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

[4-Oxy-benzal]-β-naphthylamin, [4-Oxy-benzaldehyd]-β-naphthylimid $C_{17}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 1283)*. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 231,5° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **105**, 2471). — Farbänderung bei Temperaturänderung: S., F.

Anisal-β-naphthylamin, Anisaldehyd-β-naphthylimid $C_{18}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot N: CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 1283)*. Gelbliche Tafeln (aus Petroläther). F: 99° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 1173). — Farbänderung bei Temperaturänderung und beim Belichten: S., F.

[2-Oxy-3-methyl-benzal]-β-naphthylamin, 2-Oxy-3-methyl-benzaldehyd-β-naphthylimid $C_{18}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus β-Naphthylamin und 2-Oxy-3-methyl-benzaldehyd in Alkohol (SENIER, SHEPHEARD, CLARKE, *Soc.* **101**, 1956). — Gelbliche Nadeln (aus Petroläther). F: 94° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

[6-Oxy-3-methyl-benzal]-β-naphthylamin, 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd-β-naphthylimid $C_{18}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus β-Naphthylamin und 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd in Alkohol (SENIER, SHEPHEARD, CLARKE, *Soc.* **101**, 1956). — Orangefarbene Krystalle (aus Petroläther). F: 160—161° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

[2-Oxy-naphthaldehyd-(1)]-β-naphthylimid $C_{21}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ *(S. 1283)*. Orangegelbe Nadeln. F: 140° (MANCHOT, *A.* **388**, 124).

2-{α-[Naphthyl-(2)-imino]-äthyl}-naphthol-(1), [2-Aceto-naphthol-(1)]-β-naphthylimid $C_{22}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot N:C(CH_3) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Aceto-naphthol-(1) und β-Naphthylamin mit Zinkchlorid auf 200° (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 432). — Hellgelbes amorphes Pulver (aus wäßr. Aceton). F: 161—162°. Unlöslich in heißer Natronlauge.

[2.3-Dioxy-benzal]-β-naphthylamin, [2.3-Dioxy-benzaldehyd]-β-naphthylimid $C_{17}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus β-Naphthylamin und 2.3-Dioxy-benzaldehyd in heißem Alkohol (PAULY, SCHÜBEL, LOCKEMANN, *A.* **383**, 314). — Blaurote Nadeln (aus Alkohol). F: 164°.

[2-Oxy-3-methoxy-benzal]-β-naphthylamin, 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-β-naphthylimid $C_{18}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd und β-Naphthylamin in Alkohol (SENIER, SHEPHEARD, CLARKE, *Soc.* **101**, 1958; NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 531). — Scharlachrote Tafeln (aus absol. Alkohol), F: 92,5—93° (N.). Orangerote Nadeln (aus Petroläther), F: 101° (korr.) (S., SH., CL.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

[2.4-Dioxy-benzal]-β-naphthylamin, Resorcylaldehyd-β-naphthylimid $C_{17}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus 2.4-Dioxy-benzaldehyd und β-Naphthylamin in Alkohol (SENIER, GALLAGHER, *Soc.* **113**, 34). — Gelbe Nadeln (aus Aceton), gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 160,5° (korr.). Farbänderung bei Temperaturänderung: S., G. Die Lösungen zeigen Dichroismus (S., G., *Soc.* **113**, 29).

[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-β-naphthylamin, Vanillin-β-naphthylimid $C_{18}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. Bräunlichgelbe Nadeln (aus Chloroform und Petroläther). F: 148—149° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 459). Farbänderung bei Temperaturänderung, beim Belichten und beim Zerreiben: S., F.

Ameisensäure-β-naphthylamid, Formyl-β-naphthylamin, β-Formnaphthalid $C_{11}H_9ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CHO$ *(S. 1284)*. Geschwindigkeit und Gleichgewicht der Reaktion $C_{10}H_7 \cdot NH_2 + HCO_2H \rightleftharpoons C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CHO + H_2O$ in wäßr. Pyridin bei 100°: DAVIS, *Ph. Ch.* **78**, 362; D., RIXON, *Soc.* **107**, 733. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{11}H_9ON + C_6H_3O_6N_3$. Gelbe Nadeln. F: 123° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 790).

Essigsäure-β-naphthylamid, Acetyl-β-naphthylamin, β-Acetnaphthalid $C_{12}H_{11}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 1284)*. *B.* Aus β-Naphthylamin und Acetylchlorid in wasserfreiem Äther (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 1405). — F: 134° (D.). — Die Chlorierung in Eisessig bei 16° verläuft unmeßbar schnell (ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1375). β-Acetnaphthalid liefert beim Behandeln mit Sulfurylchlorid in Pyridin N-Acetyl-1-chlor-naphthylamin-(2) (REITZENSTEIN, ANDRE, *J. pr.* [2] **87**, 112). Beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure entsteht 2-Acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(x)-chlorid (Höchster Farbw., D.R.P. 292357; *C.* **1916** II, 81; *Frdl.* **13**, 290). — $C_{12}H_{11}ON + HCl$. Nadeln. F: 152° (D.).

Thioessigsäure-β-naphthylamid $C_{12}H_{11}NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_3$ *(S. 1284)*. *B.* Beim Erwärmen von Monothiomalonsäure-mono-β-naphthylamid (S. 540) auf dem Wasserbad (WORRALL, *Am. Soc.* **40**, 422).

Essigsäure-[methyl-β-naphthylamid], N-Methyl-N-acetyl-β-naphthylamin $C_{13}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-β-naphthylamin und Essigsäureanhydrid (MORGAN, EVENS, *Soc.* **115**, 1143). — Prismen (aus Petroläther). F: 50—51° (M., E.).

Essigsäure-[phenyl-β-naphthylamid], N-Phenyl-N-acetyl-β-naphthylamin $C_{18}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 1285)*. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitrobenzol $C_{18}H_{15}ON + C_6H_3O_6N_3$. Olivgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 96—97° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 789).

Buttersäure-β-naphthylamid $C_{14}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei nacheinanderfolgendem Erhitzen von Buttersäure mit Thionylchlorid und β-Naphthylamin (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1219, 1221). — Krystalle (aus Petroläther). F: 125°.

n-Valeriansäure-β-naphthylamid $C_{15}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Analog Buttersäure-β-naphthylamid. — F: 112° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

n-Capronsäure-β-naphthylamid $C_{16}H_{19}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog Buttersäure-β-naphthylamid. — F: 107° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Önanthsäure-β-naphthylamid $C_{17}H_{21}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Analog Buttersäure-β-naphthylamid. — F: 101° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Caprylsäure-β-naphthylamid $C_{18}H_{23}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Analog Buttersäure-β-naphthylamid. — F: 103° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Pelargonsäure-β-naphthylamid $C_{19}H_{25}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Analog Buttersäure-β-naphthylamid. — F: 103° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Caprinsäure-β-naphthylamid $C_{20}H_{27}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. *B.* Analog Buttersäure-β-naphthylamid. — F: 104° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Laurinsäure-β-naphthylamid $C_{22}H_{31}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. *B.* Analog Buttersäure-β-naphthylamid. — F: 106° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Tridecylsäure-β-naphthylamid $C_{23}H_{33}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$. *B.* Analog Buttersäure-β-naphthylamid. — F: 107° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221).

Myristinsäure-β-naphthylamid $C_{24}H_{35}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$. *B.* Analog Buttersäure-β-naphthylamid. Entsteht auch beim Erhitzen von Myristinsäure mit β-Naphthylamin im Einschlußrohr auf 230° (DE'CONNO, *G.* **47** I, 98, 124). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221; DE'C.). Kp_{10}: 179°; sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, leicht in Aceton, unlöslich in Wasser (DE'C.).

Palmitinsäure-β-naphthylamid $C_{26}H_{39}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Palmitinsäure mit β-Naphthylamin im Einschlußrohr auf 230° (DE'CONNO, *G.* **47** I, 98, 125). — Spieße (aus Alkohol). F: 109°. Kp_{10}: 198,5°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, leicht in Aceton, unlöslich in Wasser.

Stearinsäure-β-naphthylamid $C_{28}H_{43}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. *B.* Analog Buttersäure-β-naphthylamid. Entsteht auch beim Erhitzen von Stearinsäure mit β-Naphthylamin im Einschlußrohr auf 230° (DE'CONNO, *G.* **47** I, 98, 125). — Nadeln (aus Alkohol). F: 109° (DE'C.), 112° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1221). Kp_{10}: 220,5°; sehr leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, leicht in Aceton, unlöslich in Wasser (DE'C.).

Arachinsäure-β-naphthylamid $C_{30}H_{47}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{18} \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Arachinsäure mit β-Naphthylamin im Einschlußrohr auf 230° (DE'CONNO, *G.* **47** I, 98, 126). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 112°. Kp_{10}: 239°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, leicht in Aceton, unlöslich in Wasser.

Ölsäure-β-naphthylamid $C_{28}H_{41}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH{:}CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Ölsäure mit β-Naphthylamin im Einschlußrohr auf 230° (DE'CONNO, *G.* **47** I, 98, 126). — Schuppen. F: 169°. Kp_{10}: 215,5°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, leicht in Aceton, unlöslich in Wasser.

Erucasäure-β-naphthylamid $C_{32}H_{49}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH{:}CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Erucasäure mit β-Naphthylamin im Einschlußrohr auf 230° (DE'CONNO, *G.* **47** I, 98, 127). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 87°. Kp_{10}: 247,5°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, leicht in Aceton, unlöslich in Wasser.

Benzoesäure-β-naphthylamid, Benzoyl-β-naphthylamin $C_{17}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 1286)*. *B.* Aus β-Naphthylamin und Benzoylchlorid in essigsaurer Natriumacetat-Lösung unter Kühlung (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1441, 1446). Bei Einw. von Phosphorpentachlorid auf die niedrigerschmelzende Form des Phenyl-β-naphthyl-ketoxims in Äther (POCCIANTI, *G.* **45** II, 118; *R. A. L.* [5] **24** I, 1136).

Benzoesäure-[methyl-β-naphthylamid], N-Methyl-N-benzoyl-β-naphthylamin $C_{18}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 1287)*. *B.* Aus Methyl-β-naphthylamin und Benzoylchlorid in Natronlauge (MORGAN, EVENS, *Soc.* **115**, 1144). — Nadeln (aus Petroläther). F: 84° [1]).

Oxalsäure-anilid-β-naphthylamid, N-Phenyl-N'-β-naphthyl-oxamid $C_{18}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Oxanilsäureäthylester und β-Naphthylamin bei 190° (SUIDA, *M.* **31**, 603). — Fast farbloses Krystallpulver (aus Benzol). F: 227—228°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol. — Gibt mit Dichromat und konz. Schwefelsäure eine violettbraune Färbung.

Oxalsäure-nitril-[N.N'-di-β-naphthyl-amidin], N.N'-Di-β-naphthyl-cyanformamidin, Hydrocyancarbodi-β-naphthylimid $C_{22}H_{15}N_3 = C_{10}H_7 \cdot N{:}C(NH \cdot C_{10}H_7) \cdot CN$ *(S. 1289)*. Liefert bei Einw. von Sulfurylchlorid Oxalsäure-nitril-{N.N'-bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-amidin} (BAYER & Co., D.R.P. 264265; *C.* **1913** II, 1181; *Frdl.* **11**, 283). Gibt beim

[1]) Vgl. den abweichenden Schmelzpunkt im *Hptw.*

Behandeln mit Aluminiumchlorid in Benzol unter Kühlung 4.5-Benzo-isatin-[β-naphthyl-imid]-(2) (Syst. No. 3224) (BAYER & Co., D.R.P. 269750; *C.* **1914** I, 591; *Frdl.* **11**, 284).

Monothiomalonsäure-mono-β-naphthylamid, Malonsäure-mono-thio-β-naphthylamid $C_{13}H_{11}O_2NS = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man setzt β-Naphthylsenföl mit Natriumacetessigester in Äther um und erwärmt das Reaktionsprodukt mit Natronlauge (WORRALL, *Am. Soc.* **40**, 422). — Blaßgelbe Platten und Nadeln. F: 87—89° (Zers.). — Beim Erwärmen auf dem Wasserbad entsteht Thioessigsäure-β-naphthylamid.

[d-Camphersäure]-α-[naphthyl-(2)-amid], N-Naphthyl-(2)-α-campheramidsäure $C_{20}H_{23}O_3N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot HC\langle{}^{CH_2 —— CH_2}_{C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H}$. *B.* Aus [d-Camphersäure]-anhydrid und β-Naphthylamin beim Erhitzen auf 150—180° (WOOTTON, *Soc.* **97**, 413, 415) oder beim Kochen in Chloroform (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **32**, 1329). — Blättchen, F: 210—212° (W.). Krystalle (aus Alkohol), F: 220—221° (T., B.). $[\alpha]_D^{20}$: +64,9° (in Aceton) (W., *Soc.* **97**, 408). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Essigester, schwer in Benzol und heißem Wasser (T., B.).

Phthalsäure-mono-β-naphthylamid, N-β-Naphthyl-phthalamidsäure $C_{18}H_{13}O_3N = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 1291)*. *B.* Aus β-Naphthylamin und Phthalsäureanhydrid in heißem Toluol (R. MEYER, WOLFSLEBEN, *B.* **44**, 1964).

Tetrachlorphthalsäure-mono-β-naphthylamid $C_{18}H_9O_3NCl_4 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid und β-Naphthylamin in Benzol (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **32**, 1326). — Krystalle (aus Toluol + Eisessig). F: 287°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Äther und Chloroform, sehr wenig in Benzol. — Geht langsam bei Zimmertemperatur, schneller beim Erhitzen, in Tetrachlorphthalsäure-β-naphthylimid über.

[4-Nitro-phthalsäure]-mono-β-naphthylamid $C_{18}H_{12}O_5N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus [4-Nitro-phthalsäure]-anhydrid und β-Naphthylamin in Benzol oder Aceton (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **32**, 1329). — Hellgelbe Krystalle (aus Aceton + Benzol). F: 202—204°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, schwer löslich in Chloroform, fast unlöslich in Benzol.

N-l-Menthyl-N'-β-naphthyl-harnstoff $C_{21}H_{28}ON_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 1292)*. $[\alpha]_D$: —64,7° (in Chloroform; p = 5) (KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 58). Rotationsdispersion in Chloroform: K., P.

ω-[β-Naphthyl]-ω'-carbäthoxy-biuret $C_{15}H_{15}O_4N_3 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von β-Naphthylamin auf Carbonyldiurethan bei 130—140° (DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* **41**, 1011). — Nadeln (aus Alkohol). F: 196°. — Liefert beim Behandeln mit verd. Natronlauge und nachfolgenden Ansäuern Mono-β-naphthyl-isocyanurat (Syst. No. 3889).

Carbonyl-bis-[ω-(β-naphthyl)-harnstoff] $C_{23}H_{18}O_3N_4 = (C_{10}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot NH)_2CO$ *(S. 1293)*. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von β-Naphthylamin auf Carbonyldiurethan (DAINS, GREIDER, KIDWELL, *Am. Soc.* **41**, 1011). — Krystalle (aus Eisessig). F: 293°. Unlöslich in Alkohol.

β-Naphthyl-guanidin $C_{11}H_{11}N_3 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ bezw. $C_{10}H_7\cdot N:C(NH_2)_2$. *B.* Aus β-Naphthylamin, Cyanamid und konz. Salzsäure (ARNDT, ROSENAU, *B.* **50**, 1261). — Blättchen (aus Benzol). F: 140°. Leicht löslich in verd. Essigsäure. — Nitrat. F: 154°.

N.N'-Di-β-naphthyl-guanidin $C_{21}H_{17}N_3 = (C_{10}H_7\cdot NH)_2C:NH$ bezw. $C_{10}H_7\cdot N:C(NH_2)\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Verseifen von N.N'-Di-β-naphthyl-N''-benzoyl-guanidin mit Kalilauge (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **34**, 170). — F: 197° (Zers.).

N.N'-Di-β-naphthyl-N''-benzoyl-guanidin $C_{28}H_{21}ON_3 = (C_{10}H_7\cdot NH)_2C:N\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_{10}H_7\cdot N:C(NH\cdot C_{10}H_7)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Naphthylamin und N-Dichlormethylen-benzamid in Benzol (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **34**, 170). — Prismen (aus Alkohol). F: 162°. — Bei der Einw. von Kalilauge entsteht N.N'-Di-β-naphthyl-guanidin.

β-Naphthyl-thiocarbamidsäure-O-methylester $C_{12}H_{11}ONS = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Naphthylsenföl und Natriummethylat in Benzol (ROSHDESTWENSKI, Ж. **41**, 1448; *C.* **1910** I, 910). — Bräunliche Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 104—105°.

β-Naphthyl-thiocarbamidsäure-O-propylester $C_{14}H_{15}ONS = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Naphthylsenföl und Natriumpropylat in Benzol (ROSHDESTWENSKI, Ж. **41**, 1449; *C.* **1910** I, 910). — Krystalle (aus Alkohol). F: 83—84°.

N.N'-Di-β-naphthyl-thioharnstoff $C_{21}H_{16}N_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ *(S. 1295)*. *B.* Aus Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure und β-Naphthylamin in heißem Wasser (HOLMBERG,

J. pr. [2] 81, 463). — Blättchen (aus Essigsäure). F: 198° (H.). — Gibt beim Erhitzen in Paraffinöl mit Eisenpulver auf 280° β-Naphthonitril (BAYER & Co., D.R.P. 259363; C. 1913 I, 1741; Frdl. 11, 203).

β-Naphthyl-dithiocarbamidsäuremethylester $C_{12}H_{11}NS_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_3$. B. Aus Methylmercaptan und β-Naphthylsenföl in Natronlauge (ROSHDESTWENSKI, Ж. 41, 1452; C. 1910 I, 910). — Krystalle (aus Benzol). F: 116—117°.

β-Naphthylisothiocyanat, β-Naphthylsenföl $C_{11}H_7NS = C_{10}H_7 \cdot N{:}CS$ (S. 1297). B. Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf β-naphthyl-dithiocarbamidsaures Kalium (KALUZA, M. 33, 370). — Gelbliche Nadeln. F: 62—63° (K.). — Bei Einw. von Natriumacetessigester und nachfolgendem Behandeln des Reaktionsproduktes mit warmer Natronlauge entsteht Monothiomalonsäure-mono-β-naphthylamid (S. 540) (WORRALL, Am. Soc. 40, 422).

β-Naphthylaminoessigsäureäthylester, N-β-Naphthyl-glycinäthylester $C_{14}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 1298). Beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 100—110° entsteht 4.5-Benzo-indoxyl (Syst. No. 3116) (Höchster Farbw., D.R.P. 216639; C. 1910 I, 130; Frdl. 10, 348).

α-[Naphthyl-(2)-amino]-palmitinsäure $C_{26}H_{39}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_3$. B. Aus α-Brom-palmitinsäure und β-Naphthylamin bei 100° (LE SUEUR, Soc. 99, 829). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154—155°. Unlöslich in Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol und Aceton, schwer löslich in siedendem Alkohol. — Beim Erhitzen auf 190—300° entsteht n-Pentadecyl-β-naphthylamin.

α-[Naphthyl-(2)-amino]-stearinsäure $C_{28}H_{43}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$. B. Aus α-Brom-stearinsäure und β-Naphthylamin bei 100° (LE SUEUR, Soc. 99, 827). — Krystalle (aus Alkohol). F: 151—152°. Schwer löslich in siedendem Alkohol und siedendem Essigester, unlöslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — Beim Erhitzen auf 190—300° entsteht n-Heptadecyl-β-naphthylamin.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-β-naphthylamid $C_{21}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ (S. 1301). B. Bei Einw. von Phosphortrichlorid auf 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und β-Naphthylamin in Xylol bei 110—120° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 293897; C. 1916 II, 617; Frdl. 12, 912). — Nadeln (aus Chlorbenzol). F: 243—244°; in der Hitze löslich in Eisessig, Chlorbenzol und Nitrobenzol; schwer löslich in Xylol, Alkohol, Essigester und Solventnaphtha; mit gelber Farbe löslich in verd. Natronlauge (Ch. F. Gr.-E.). — Wird unter der Bezeichnung Naphthol AS-SW zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser verwendet (Schultz, Tab. 7. Aufl., Bd. II, S. 399; vgl. a. Ch. F. Gr.-E., D. R. P. 256999; C. 1913 I, 1077; Frdl. 11, 462).

3-[β-Naphthyliminomethyl]-benzoesäure, Isophthalaldehydsäure-β-naphthylimid $C_{18}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. B. Aus Isophthalaldehydsäure und β-Naphthylamin in Alkohol (SIMONIS, B. 45, 1586). — F: 210°.

4-[β-Naphthyliminomethyl]-benzoesäure, Terephthalaldehydsäure-β-naphthylimid $C_{18}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. B. Aus Terephthaldehydsäure und β-Naphthylamin in Alkohol (SIMONIS, B. 45, 1590). — Gelbe Blättchen. F: 240—241°.

Phenylbrenztraubensäure-β-naphthylamid $C_{19}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus 2.4.5-Trioxo-3-phenyl-tetrahydrofuran und β-Naphthylamin (BOUGAULT, C. r. 162, 762). — F: 143°.

2.5-Bis-β-naphthylimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester bezw. 2.5-Bis-β-naphthylamino-cyclohexadien-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester $C_{32}H_{30}O_4N_2 = (C_{10}H_7 \cdot N{:})_2C_6H_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ bezw. $(C_{10}H_7 \cdot NH)_2C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Kochen von Succinylobernsteinsäurediäthylester und β-Naphthylamin in Alkohol + Eisessig (LIEBERMANN, A. 404, 297; vgl. a. KAUFFMANN, B. 48, 1268). — Nadeln (aus Amylalkohol, Benzol oder Eisessig). F: 228°. — Beim Kochen mit Jod und Amylalkohol entsteht 2.5-Bis-β-naphthylamino-terephthalsäurediäthylester.

α.θ-Bis-[naphthyl-(2)-amino]-octan, N.N'-Di-β-naphthyl-oktamethylendiamin $C_{28}H_{32}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot [CH_2]_8 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. B. Bei langsamer Destillation von α.α'-Bis-[naphthyl-(2)-amino]-sebacinsäure unter 20 mm Druck (LE SUEUR, Soc. 103, 1122). — Krystalle (aus Alkohol). F: 100°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Äther. — $C_{28}H_{32}N_2 + 2HCl$. Krystalle (aus Methanol). F: 244° (Zers.).

1-[Äthyl-β-naphthyl-amino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-β-naphthylimid-hydroxyäthylat $C_{29}H_{30}ON_2 = C_{10}H_7\cdot N(C_2H_5)(OH):CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot N(C_2H_5)\cdot C_{10}H_7$. — Bromid $C_{29}H_{29}N_2\cdot Br$. *B.* Aus 2 Mol Äthyl-β-naphthylamin und je 1 Mol Bromcyan und Pyridin in Alkohol + Äther (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 375). — Dunkelrote Blättchen (aus Eisessig). F: 64°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 357. — Färbt tannierte Baumwolle rotorange.

α.α'-Bis-[naphthyl-(2)-amino]-sebacinsäure $C_{30}H_{32}O_4N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot [CH_2]_6\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Kochen des Diäthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (LE SUEUR, *Soc.* **103**, 1122). — Niederschlag (aus verd. Kalilauge durch verd. Salzsäure gefällt). F: 222—227° (Zers.). Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Destillation unter 20 mm Druck N.N'-Di-β-naphthyl-oktamethylendiamin.

Diäthylester $C_{34}H_{40}O_4N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot [CH_2]_6\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Man erhitzt α.α'-Dibrom-sebacinsäurediäthylester und β-Naphthylamin auf 100° (LE SUEUR, *Soc.* **103**, 1122). — Krystallwarzen (aus Alkohol + Essigester). F: 132—134°. Unlöslich in Äther und Petroläther, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Chloroform.

Benzolsulfonsäure-β-naphthylamid, Benzolsulfonyl-β-naphthylamin $C_{16}H_{13}O_2NS = C_{10}H_7\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ *(S. 1307).* Krystalle (aus Alkohol). F: 104—105° (MORGAN, GODDEN, *Soc.* **97**, 1714). — Liefert mit 1 Mol Salpetersäure (D: 1,42) in warmem Eisessig N-Benzolsulfonyl-1-nitro-naphthylamin-(2).

2-Nitro-benzolsulfonsäure-(1)-β-naphthylamid $C_{16}H_{12}O_4N_2S = C_{10}H_7\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus β-Naphthylamin, 2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und Pyridin (ULLMANN, GROSS, *B.* **43**, 2703). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther; mit gelber Farbe löslich in Alkalien.

p-Toluolsulfonsäure-β-naphthylamid, p-Toluolsulfonyl-β-naphthylamin $C_{17}H_{15}O_2NS = C_{10}H_7\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 1307).* *B.* Aus β-Naphthylamin und p-Toluolsulfochlorid beim Kochen in Pyridin (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **101**, 148). — Beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig erhält man je nach den Mengenverhältnissen N-p-Toluolsulfonyl-1-nitro-naphthylamin-(2) oder N-p-Toluolsulfonyl-1.6-dinitro-naphthylamin-(2).

N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-β-naphthylamin $C_{18}H_{17}O_2NS = C_{10}H_7\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von p-Toluolsulfonyl-β-naphthylamin mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **101**, 150). Beim Zusammenreiben von p-Toluolsulfonsäurechlorid, Methyl-β-naphthylamin und Natriumacetat (MO., EVENS, *Soc.* **115**, 1144). — Nadeln (aus Alkohol). F: 77—78° (MO., MI.). — Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) und Eisessig entsteht N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-1-nitro-naphthylamin-(2) (MO., MI.).

N-Benzolsulfonyl-N-n-pentadecyl-β-naphthylamin $C_{31}H_{43}O_2NS = C_{10}H_7\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Aus n-Pentadecyl-β-naphthylamin und Benzolsulfochlorid in Pyridin bei 100° (LE SUEUR, *Soc.* **99**, 830). — Nadeln (aus Alkohol). F: 50,5—51,5°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther, schwer in kaltem Alkohol.

N-Benzolsulfonyl-N-n-heptadecyl-β-naphthylamin $C_{33}H_{47}O_2NS = C_{10}H_7\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$. *B.* Aus n-Heptadecyl-β-naphthylamin und Benzolsulfochlorid in Pyridin bei 100° (LE SUEUR, *Soc.* **99**, 829). — Nadeln (aus Alkohol). F: 51—52°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Petroläther, Benzol und warmem Alkohol.

N-Nitroso-N-methyl-β-naphthylamin, Methyl-β-naphthyl-nitrosamin $C_{11}H_{10}ON_2 = C_{10}H_7\cdot N(NO)\cdot CH_3$ *(S. 1307).* Lagert sich unter der Einw. von alkoh. Salzsäure bei 0° in N-Methyl-1-nitroso-naphthylamin-(2) (dunkelgrüne Tafeln; F: 142°) um (MORGAN, EVENS, *Soc.* **115**, 1141). Liefert beim Erwärmen mit Anilin in Eisessig 1-Benzolazo-N-methylnaphthylamin-(2).

Substitutionsprodukte des β-Naphthylamins.

1-Chlor-naphthylamin-(2) $C_{10}H_8NCl = C_{10}H_6Cl\cdot NH_2$ *(S. 1308).*

S. 1308, Zeile 2 v. u. statt „Soc. **81**, *1380" lies „Soc.* **81**, *98, 1380".*

N-Acetyl-1-chlor-naphthylamin-(2) $C_{12}H_{10}ONCl = C_{10}H_6Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 1309).* *B.* Aus β-Acetnaphthalid und Sulfurylchlorid in Pyridin (REITZENSTEIN, ANDRE, *J. pr.* [2] **87**, 112). — Krystalle (aus Benzol). F: 147,5°.

Oxalsäure-nitril-{N.N'-bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-amidin}, N.N'-Bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-cyan-formamidin $C_{22}H_{13}N_3Cl_2 = C_{10}H_6Cl\cdot N:C(CN)\cdot NH\cdot C_{10}H_6Cl$. *B.* Bei Einw. von Sulfurylchlorid auf eine warme Suspension von Oxalsäure-nitril-[N.N'-di-β-naphthyl-amidin] in einem geeigneten Lösungsmittel (BAYER & Co., D. R. P. 264265; *C.* **1913** II

1181; *Frdl.* **11**, 283). — Gelbe Nädelchen (aus Chlorbenzol). F: 201°. — Liefert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Benzol 7-Chlor-2-[1-chlor-naphthyl-(2)-imino]-5.6-benzo-indoxyl (Syst. No. 3224).

1-Brom-naphthylamin-(2) $C_{10}H_8NBr = C_{10}H_6Br \cdot NH_2$ *(S. 1310)*. *B.* Aus dem Dibromid des Benzal-β-naphthylamins (S. 536) beim Kochen mit Alkohol (FRANZEN, EIDIS, *J. pr.* [2] **88**, 760) oder beim Behandeln mit Säuren oder Basen (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1433). {Beim Kochen von N-[1-Brom-naphthyl-(2)]-brom-citraconsäure-imid .... (MORAWSKI, GLÄSER, *M.* **9**, 294}; vgl. dagegen FR., EI., *J. pr.* [2] **88**, 758). — Nadeln (aus Ligroin). F: 63—64° (FR., EI.). — Liefert bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff und Wasserstoffperoxyd N.N'-Bis-[1-brom-naphthyl-(2)]-thioharnstoff (BAYER & Co., D. R. P. 264265; *C.* **1913** II, 1181; *Frdl.* **11**, 283). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{10}H_8NBr + C_6H_3O_6N_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 192—192,5° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 782).

N-Benzal-1-brom-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{12}NBr = C_{10}H_6Br \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ *(S. 1310)*. Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 94° (FRANZEN, EIDIS, *J. pr.* [2] **88**, 762). — Beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Chloroform unter Kühlung entsteht ein Dibromid, das beim Kochen mit Alkohol in 1.6-Dibrom-naphthylamin-(2) übergeht (FR., EI.), bei aufeinanderfolgendem Behandeln mit Pyridin, Brom in Chloroform und siedendem Alkohol 1.3.6-Tribrom-naphthylamin-(2) liefert (FR., AASLUND, *J. pr.* [2] **95**, 163).

N-Acetyl-1-brom-naphthylamin-(2), Essigsäure-[1-brom-naphthyl-(2)-amid] $C_{12}H_{10}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 1311)*. F: 140° (JAMES, JUDD, *Soc.* **105**, 1433). — $C_{12}H_{10}ONBr + HBr$. Krystallpulver. F: ca. 180—190° (Zers.) (FRANZEN, EIDIS, *J. pr.* [2] **88**, 760). Wird von kaltem Wasser zerlegt. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{12}H_{10}ONBr + C_6H_3O_6N_3$. *B.* Aus N-Acetyl-1-brom-naphthylamin-(2) und 1.3.5-Trinitrobenzol (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 782). Beim Erwärmen der Additionsverbindung aus 1-Brom-naphthylamin-(2) und 1.3.5-Trinitro-benzol mit Acetanhydrid (S., B.). Hellgelbe Nadeln. F: 125° (korr.).

Propionsäure-[1-brom-naphthyl-(2)-amid] $C_{13}H_{12}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Bei nacheinanderfolgendem Erhitzen von Propionsäure mit Thionylchlorid und 1-Brom-naphthylamin-(2) (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1219, 1222). — F: 139°.

Buttersäure-[1-brom-naphthyl-(2)-amid] $C_{14}H_{14}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog Propionsäure-[1-brom-naphthyl-(2)-amid]. — F: 139° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

n-Valeriansäure-[1-brom-naphthyl-(2)-amid] $C_{15}H_{16}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Analog Propionsäure-[1-brom-naphthyl-(2)-amid]. — F: 136° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

n-Capronsäure-[1-brom-naphthyl-(2)-amid] $C_{16}H_{18}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog Propionsäure-[1-brom-naphthyl-(2)-amid]. — F: 120° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Önanthsäure-[1-brom-naphthyl-(2)-amid] $C_{17}H_{20}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Analog Propionsäure-[1-brom-naphthyl-(2)-amid]. — F: 111° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Caprylsäure-[1-brom-naphthyl-(2)-amid] $C_{18}H_{22}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Analog Propionsäure-[1-brom-naphthyl-(2)-amid]. — F: 104° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Pelargonsäure-[1-brom-naphthyl-(2)-amid] $C_{19}H_{24}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Analog Propionsäure-[1-brom-naphthyl-(2)-amid]. — F: 103° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Caprinsäure-[1-brom-naphthyl-(2)-amid] $C_{20}H_{26}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. *B.* Analog Propionsäure-[1-brom-naphthyl-(2)-amid]. — F: 102° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Laurinsäure-[1-brom-naphthyl-(2)-amid] $C_{22}H_{30}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. *B.* Analog Propionsäure-[1-brom-naphthyl-(2)-amid]. — F: 99° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Myristinsäure-[1-brom-naphthyl-(2)-amid] $C_{24}H_{34}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$. *B.* Analog Propionsäure-[1-brom-naphthyl-(2)-amid]. — F: 100° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Stearinsäure-[1-brom-naphthyl-(2)-amid] $C_{28}H_{42}ONBr = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. *B.* Analog Propionsäure-[1-brom-naphthyl-(2)-amid]. — F: 106° (ROBERTSON, *Soc.* **115**, 1222).

Oxalsäure-nitril-{N.N'-bis-[1-brom-naphthyl-(2)]-amidin}, N.N'-Bis-[1-brom-naphthyl-(2)]-cyanformamidin $C_{22}H_{13}N_3Br_2 = C_{10}H_6Br\cdot N{:}C(CN)\cdot NH\cdot C_{10}H_6Br$. *B.* Man behandelt N.N'-Bis-[1-brom-naphthyl-(2)]-thioharnstoff mit Bleicarbonat und Kaliumcyanid (BAYER & Co., D. R. P. 264265; *C.* **1913** II, 1181; *Frdl.* **11**, 283). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 204°. — Liefert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Benzol 7-Brom-2-[1-brom-naphthyl-(2)-imino]-5.6-benzo-indoxyl (Syst. No. 3224).

N.N'-Bis-[1-brom-naphthyl-(2)]-thioharnstoff $C_{21}H_{14}N_2Br_2S = C_{10}H_6Br\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_{10}H_6Br$. *B.* Bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff und Wasserstoffperoxyd auf 1-Brom-naphthylamin-(2) (BAYER & Co., D. R. P. 264265; *C.* **1913** II, 1181; *Frdl.* **11**, 283). — Krystalle. F: 185°. — Liefert beim Behandeln mit Bleicarbonat und Kaliumcyanid Oxalsäure-nitril-{N.N'-bis-[1-brom-naphthyl-(2)]-amidin}.

1.6-Dibrom-naphthylamin-(2) $C_{10}H_7NBr_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 1312)*. *B.* Man kocht das Dibromid des N-Benzal-1-brom-naphthylamins-(2) mit Alkohol (FRANZEN, EIDIS, *J. pr.* [2] **88**, 763). — Blaßgraue Nadeln (aus Alkohol). F: 122—123° (FR., EI.). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{10}H_7NBr_2 + C_6H_3O_6N_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 165° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 782).

[Formel: Naphthalin mit Br (1), NH_2 (2), Br (6)]

N-Benzal-1.6-dibrom-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{11}NBr_2 = C_{10}H_5Br_2\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.6-Dibrom-naphthylamin-(2) und Benzaldehyd bei 100° (FRANZEN, AASLUND, *J. pr.* [2] **95**, 162). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 101—103°. — Bei Einw. von 1 Mol Brom in Chloroform bei höchstens 10° entsteht ein Dibromid $C_{17}H_{11}NBr_2 + Br_2$ (dunkelgraues Pulver), das beim Kochen mit Alkohol 1.6-Dibrom-naphthylamin-(2) liefert.

1.3.6-Tribrom-naphthylamin-(2) $C_{10}H_6NBr_3$, s. nebenstehende Formel. Ist die im Hptw. *(S. 1312)* als 1.4.6-Tribrom-naphthyl-amin-(2) beschriebene Verbindung. Zur Konstitution vgl. FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] **101**, 59; FRIES, SCHIMMELSCHMIDT, *A.* **484**, 248 Anm. 1, 250 Anm. 1. — *B.* Man behandelt N-Benzal-1-brom-naphthylamin-(2) in Chloroform nacheinander mit Brom, Pyridin und wiederum mit Brom und kocht das Reaktionsprodukt mit Alkohol (FRANZEN, AASLUND, *J. pr.* [2] **95**, 163). — Schwach rötliche Krystalle (aus Alkohol). F: 143°. — Umsetzung mit Benzaldehyd: F., A.

[Formel: Naphthalin mit Br (1), NH_2 (2), Br (3), Br (6)]

x.x-Dijod-β.β-dinaphthylamin $C_{20}H_{13}NI_2 = C_{10}H_5I_2\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ oder $(C_{10}H_6I)_2NH$. *B.* Als Nebenprodukt beim Behandeln von β.β-Dinaphthylamin mit 2 Atomen Jod und 2 Mol Natriumäthylat in Alkohol + Äther (WIELAND, SÜSSER, *A.* **392**, 180). — Gelbe Nadeln (aus Xylol + Alkohol). F: 179°.

1-Nitro-naphthylamin-(2) $C_{10}H_8O_2N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$ *(S. 1313)*. *B.* Man erwärmt das Nitrat von 1-p-Toluolazo-naphthylamin-(2) auf 55° (CASALE, *G.* **45** II, 402). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **101**, 1319. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{10}H_8O_2N_2 + C_6H_3O_6N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 115,5° bis 116° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 785).

N-[2-Chlor-benzal]-1-nitro-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{11}O_2N_2Cl = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 1-Nitro-naphthylamin-(2) und 2-Chlor-benzaldehyd auf dem Wasserbad (FR. MAYER, STEIN, *B.* **50**, 1318). — Schwach bräunliche Krystalle (aus Benzol oder aus Benzol + Alkohol). F: 170—171°.

N-Acetyl-1-nitro-naphthylamin-(2) $C_{12}H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 1313)*. *B.* {Man suspendiert 90 g β-Acetnaphthalid .... (FRIEDLÄNDER, ... *C.* **1899** I, 288}; vgl. a. FR., LITTNER, *B.* **48**, 329).

N-Benzolsulfonyl-1-nitro-naphthylamin-(2) $C_{16}H_{12}O_4N_2S = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ *(S. 1314)*. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-β-naphthylamid und Salpetersäure (D: 1,42) in warmem Eisessig (MORGAN, GODDEN, *Soc.* **97**, 1714). — Krystalle (aus Eisessig). F: 155,5°.

N-p-Toluolsulfonyl-1-nitro-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{14}O_4N_2S = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 1314)*. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-β-naphthylamid und Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **101**, 148). — Orangegelbe Prismen (aus Alkohol). F: 160—161° (MO., MI.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MO., JOBLING, BARNETT, *Soc.* **101**, 1213.

N-Benzolsulfonyl-N-methyl-1-nitro-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{14}O_4N_2S = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von N-Benzolsulfonyl-1-nitro-naphthylamin-(2) mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **101**, 151). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158—159°. Färbt sich am Licht grün.

N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-1-nitro-naphthylamin-(2) $C_{18}H_{16}O_4N_2S = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-naphthylamin-(2) mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **101**, 150). Beim Kochen von N-p-Toluolsulfonyl-1-nitro-naphthylamin-(2) mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge (Mo., Mi.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153° (Mo., Mi.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: Mo., JOBLING, BARNETT, *Soc.* **101**, 1213. — Färbt sich am Licht oberflächlich grün (Mo., Mi.).

N-Methyl-N-[2.4-dinitro-phenyl]-1(?)-nitro-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{12}O_6N_4 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von N-Methyl-N-[2.4-dinitro-phenyl]-naphthylamin-(2) mit Salpetersäure (D: 1,42) und Eisessig (MORGAN, EVENS, *Soc.* **115**, 1145). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 156—157°.

N-p-Toluolsulfonyl-1.6-dinitro-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{13}O_6N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Toluolsulfonyl-β-naphthylamin und Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **101**, 148).

[Formel: Naphthalin mit NO_2 (1), $\cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (2), $O_2N \cdot$ (6)]

— Nadeln (aus Alkohol). F: 194° (Mo., Mi.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: Mo., JOBLING, BARNETT, *Soc.* **101**, 1213. Reagiert stark sauer (Mo., Mi.). — Ammoniumsalz. Orangerote Nadeln (Mo., Mi.). — Silbersalz. Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol) (Mo., Mi.).

N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-1.6-dinitro-naphthylamin-(2) $C_{18}H_{15}O_6N_3S = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Man kocht das Silbersalz des N-p-Toluolsulfonyl-1.6-dinitro-naphthylamins-(2) mit Methyljodid in Alkohol (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **101**, 152). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 180—181°.

2. Amine $C_{11}H_{11}N$.

1. ***2-Amino-1-methyl-naphthalin, 1-Methyl-naphthylamin-(2)*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 1316)*. *B.* Man erhitzt 1-Methyl-naphthol-(2) mit Ammoniumsulfit und Ammoniak in wäßr. Lösung im Rohr auf 150° und erwärmt das Reaktionsprodukt mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (SCHOLL, NEUBERGER, *M.* **33**, 514). — Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 190° N-[1-Methyl-naphthyl-(2)]-phthalimid.

[Formel: Naphthalin mit CH_3 (1), $\cdot NH_2$ (2)]

N-[1-Methyl-naphthyl-(2)]-phthalamidsäure $C_{19}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus N-[1-Methyl-naphthyl-(2)]-phthalimid durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (SCHOLL, NEUBERGER, *M.* **33**, 516). — Krystalle (aus verd. Alkohol). — Liefert beim Erhitzen auf 180—190° das Ausgangsmaterial zurück.

2. ***4-Amino-1-methyl-naphthalin, 4-Methyl-naphthylamin-(1)*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-1-methyl-naphthalin durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in der Wärme (LESSER, *A.* **402**, 18). — Nadeln (aus Petroläther). F: 51—52°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther, schwer in Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die bald in Blau umschlägt. — $C_{11}H_{11}N + HCl$. Nadeln. F: 233—234°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser. — $2C_{11}H_{11}N + H_2SO_4$. Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). Ziemlich wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

[Formel: Naphthalin mit CH_3 (1), NH_2 (4)]

4-[2.4-Dinitro-anilino]-1-methyl-naphthalin $C_{17}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 4-Amino-1-methyl-naphthalin und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in siedendem Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (LESSER, *A.* **402**, 20). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 176—177°. Schwer löslich in Alkohol.

4-Pikrylamino-1-methyl-naphthalin, 4-[2.4.6-Trinitro-anilino]-1-methyl-naphthalin $C_{17}H_{12}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus 4-Amino-1-methyl-naphthalin und Pikrylchlorid in siedendem Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (LESSER, *A.* **402**, 20). — Scharlachrote Prismen (aus Eisessig). F: 237—238°. Sehr wenig löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig. Löslich in alkoh. Kalilauge mit dunkelroter Farbe.

4-Acetamino-1-methyl-naphthalin $C_{13}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-1-methyl-naphthalin und Acetanhydrid in Eisessig (LESSER, *A.* **402**, 19). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166—167°. Ziemlich wenig löslich in Alkohol.

4-Benzamino-1-methyl-naphthalin $C_{18}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 4-Amino-1-methyl-naphthalin mit Benzoylchlorid in Benzol (LESSER, *A.* **402**, 19). — Nadeln (aus Eisessig). F: 238—239°. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Benzol, leichter in Eisessig.

3. ***1-Amino-2-methyl-naphthalin, 2-Methyl-naphthylamin-(1)*** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Nitro-2-methylnaphthalin durch Reduktion mit Eisenpulver und siedender Essigsäure (LESSER, *A.* **402**, 38). — Nadeln (aus Petroläther). F: 32°. — Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. Färbt sich an der Luft rötlich. — $C_{11}H_{11}N + HCl$. Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 230°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $2C_{11}H_{11}N + H_2SO_4$. Nadeln (aus Wasser). Färbt sich an der Luft grau. — Verbindung mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol $C_{11}H_{11}N + C_6H_3O_4N_2Cl$. Rote Nadeln (aus Ligroin). F: 93—94°. Löst sich in kaltem Ligroin mit roter, in heißem Ligroin mit gelber Farbe. — Verbindung mit Pikrylchlorid $C_{11}H_{11}N + C_6H_2O_6N_3Cl$. Dunkelbraunrote Nadeln. F: ca. 129—130°. Ziemlich leicht löslich in Ligroin und Alkohol.

1-Acetamino-2-methyl-naphthalin $C_{13}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Amino-2-methyl-naphthalin und Acetanhydrid in Benzol (LESSER, *A.* **402**, 39). — Nadeln (aus Benzol). F: 188°. Ziemlich schwer löslich in Benzol.

1-Benzamino-2-methyl-naphthalin $C_{18}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Amino-2-methyl-naphthalin und Benzoylchlorid in Benzol (LESSER, *A.* **402**, 39). — Blättchen (aus Toluol). F: 180°.

4-Chlor-1-amino-2-methyl-naphthalin, 4-Chlor-2-methyl-naphthylamin-(1) $C_{11}H_{10}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Nitro-2-methyl-naphthalin bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (LESSER, *A.* **402**, 34). — Nadeln (aus Petroläther). F: 65°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Färbt sich an der Luft rasch grau. — $C_{11}H_{10}NCl + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Färbt sich von ca. 200° an dunkel, ohne zu schmelzen. Wird an der Luft grau. — $2C_{11}H_{10}NCl + H_2SO_4$. Luftempfindliche Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Verbindung mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol $C_{11}H_{10}NCl + C_6H_3O_4N_2Cl$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 78°. — Verbindung mit Pikrylchlorid $C_{11}H_{10}NCl + C_6H_2O_6N_3Cl$. Braunrote Nadeln (aus Ligroin). F: 119°.

4-Chlor-1-acetamino-2-methyl-naphthalin $C_{13}H_{12}ONCl = CH_3 \cdot C_{10}H_5Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-1-amino-2-methyl-naphthalin durch Erwärmen mit Acetanhydrid in Eisessig oder Benzol (LESSER, *A.* **402**, 36). — Nadeln (aus Toluol). F: 206°. Leicht löslich in Alkohol und Methanol, schwer in Benzol.

4-Chlor-1-benzamino-2-methyl-naphthalin $C_{18}H_{14}ONCl = CH_3 \cdot C_{10}H_5Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 4-Chlor-1-amino-2-methyl-naphthalin mit Benzoylchlorid in Benzol bei Gegenwart von Pyridin (LESSER, *A.* **402**, 36). — Nadeln (aus Toluol). F: 236—237°.

4. ***2¹-Amino-2-methyl-naphthalin*** $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

Dimethyl-phenyl-β-naphthylmethyl-ammoniumhydroxyd $C_{19}H_{21}ON = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(C_6H_5) \cdot OH$. — Chlorid $C_{19}H_{20}N \cdot Cl$. *B.* Aus 2-Chlormethyl-naphthalin und Dimethylanilin (BASF, D.R.P. 233328; *C.* **1911** I, 1265; *Frdl.* **10**, 138). — Krystalle. F: 124°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Verhalten beim Sulfurieren: BASF.

8. Monoamine $C_nH_{2n-13}N$.

1. Amine $C_{12}H_{11}N$.

1. ***2-Amino-diphenyl, 2-Phenyl-anilin*** $C_{12}H_{11}N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ *(S. 1317)*. F: 49° (FORTINSKI, Ж. **44**, 784; *C.* **1912** II, 1921). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, weniger in Petroläther, fast unlöslich in kaltem Wasser.

2-Benzamino-diphenyl $C_{19}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 1318)*. F: 88° (FORTINSKI, Ж. **44**, 784; *C.* **1912** II, 1921), 95° (v. BRAUN, *B.* **43**, 2880).

3.5-Dinitro-2-amino-diphenyl $C_{12}H_9O_4N_3 = C_6H_5 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlor-3.5-dinitro-diphenyl mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (BORSCHE, SCHOLTEN, *B.* **50**, 603). — Gelbe Blätter (aus Chloroform + Alkohol). F: 182°. Leicht löslich in Eisessig und Chloroform, sehr wenig in Alkohol.

3.5-Dinitro-2-anilino-diphenyl $C_{18}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-3.5-dinitro-diphenyl mit Anilin (BORSCHE, SCHOLTEN, *B.* **50**, 604). — Leuchtend rote Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol.

2. ***4-Amino-diphenyl, 4-Phenyl-anilin*** $C_{12}H_{11}N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

Bis-p-diphenylyl-amin, 4.4'-Diphenyl-diphenylamin $C_{24}H_{19}N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. *B.* Man setzt 4-Jod-diphenyl und 4-Acetamino-diphenyl in Gegenwart von

Kaliumcarbonat, Kupferpulver, Jod und Kaliumjodid in siedendem Nitrobenzol um und verseift die erhaltene Acetylverbindung mit siedender alkoholischer Kalilauge (WIELAND, SÜSSER, *A.* **381**, 221). — Blätter (aus Benzol oder Xylol). F: 209°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, sehr wenig in Alkohol, Äther und Eisessig, leichter in Benzol und Aceton. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton bei 10° Tetrakis-p-diphenylyl-hydrazin. — Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Aufbewahren grün, auf Zusatz von Nitrit braunrot.

4-Benzamino-diphenyl $C_{19}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 1319)*. Krystalle (aus Alkohol). F: 229—229,5° (FORTINSKI, Ж. **44**, 784; *C.* **1912** II, 1921). Fast unlöslich in Petroläther, Chloroform und Benzol.

p-Diphenylylaminomalonsäurediäthylester $C_{19}H_{21}O_4N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Amino-diphenyl und Brommalonsäurediäthylester in alkoh. Lösung (FORTINSKI, Ж. **44**, 785; *C.* **1912** II, 1921). — F: 59,5—60°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Verhalten beim Erhitzen auf 200—210°: F.

Bis-p-diphenylyl-nitrosamin $C_{24}H_{18}ON_2 = (C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2N \cdot NO$. *B.* Aus Bis-p-diphenylyl-amin durch Einw. von Natriumnitrit in Essigsäure (WIELAND, SÜSSER, *A.* **381**, 222). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 172°. — Spaltet beim Kochen mit Eisessig Stickoxyd ab unter Bildung von Bis-p-diphenylyl-amin.

2-Chlor-bis-p-diphenylyl-amin $C_{24}H_{18}NCl = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Tetrakis-p-diphenylyl-hydrazin in Benzol durch Einw. von äther. Salzsäure, neben anderen Verbindungen (WIELAND, SÜSSER, *A.* **381**, 225). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 119° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 130° klar wird.

x.x-Dibrom-bis-p-diphenylyl-amin $C_{24}H_{17}NBr_2$. *B.* Aus Tetrakis-p-diphenylylhydrazin in Benzol und Brom in Chloroform in der Kälte (WIELAND, SÜSSER, *A.* **381**, 228). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 151°.

2'-Nitro-4-amino-diphenyl $C_{12}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ *(S. 1321)*. Krystallographische Beschreibung: MIELEITNER, *Z. Kr.* **55**, 79. D: 1,32°.

3. ***5-Amino-acenaphthen*** $C_{12}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 1322)*. *B.* Aus 5-Nitro-acenaphthen durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in heißem verdünntem Alkohol (SACHS, MOSEBACH, *B.* **44**, 2855).

H_2C—CH_2 … NH_2

4-Nitro-5-amino-acenaphthen $C_{12}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{12}H_8 \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Nitro-5-acetamino-acenaphthen durch Kochen mit alkoh. Salzsäure (SACHS, MOSEBACH, *B.* **44**, 2857). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 222—224°. Löslich in 80 Teilen heißem Alkohol mit grüner Fluorescenz.

4-Nitro-5-acetamino-acenaphthen $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{12}H_8 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Acetamino-acenaphthen durch Einw. von konz. Salpetersäure in Eisessig unter Eiskühlung (SACHS, MOSEBACH, *B.* **44**, 2856). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 253°. Löslich in 60 Tln. heißem Alkohol, sonst schwer löslich. — Liefert bei der Reduktion mit siedender wäßrig-alkoholischer $Na_2S_2O_4$-Lösung 2-Methyl-[acenaphtheno-4'.5':4.5-imidazol] (Syst. No. 3487). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünbrauner Farbe.

2. Amine $C_{13}H_{13}N$.

1. ***2-Amino-diphenylmethan, 2-Benzyl-anilin*** $C_{13}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

2-Acetamino-diphenylmethan $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 1323)*. Liefert bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure bei 5—6° x.x-Dinitro-2-acetamino-diphenylmethan und x.x.x-Trinitro-2-acetamino-diphenylmethan (DUVAL, *C. r.* **154**, 781).

x.x-Dinitro-2-amino-diphenylmethan $C_{13}H_{11}O_4N_3 = (O_2N)_2C_{13}H_9 \cdot NH_2$. *B.* Durch Verseifen von x.x-Dinitro-2-acetamino-diphenylmethan mit siedender Salzsäure (DUVAL, *C. r.* **154**, 781). — Liefert beim Diazotieren und nachfolgenden Erhitzen auf 50° x.x-Dinitro-5-phenyl-3.4-benzo-pyrazol (Syst. No. 3487).

x.x-Dinitro-2-acetamino-diphenylmethan $C_{15}H_{13}O_5N_3 = (O_2N)_2C_{13}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Acetamino-diphenylmethan durch Einw. von Salpeterschwefelsäure bei 5—6° (DUVAL, *C. r.* **154**, 781). — F: 265°.

x.x.x-Trinitro-2-amino-diphenylmethan $C_{13}H_{10}O_6N_4 = (O_2N)_3C_{13}H_8 \cdot NH_2$. *B.* Durch Verseifen von x.x.x-Trinitro-2-acetamino-diphenylmethan mit siedender Salzsäure (DUVAL, *C. r.* **154**, 781). — Liefert beim Diazotieren und nachfolgenden Erhitzen des Reaktionsproduktes auf 50° x.x.x-Trinitro-5-phenyl-3.4-benzo-pyrazol (Syst. No. 3487).

x.x.x-Trinitro-2-acetamino-diphenylmethan $C_{15}H_{12}O_7N_4 = (O_2N)_3C_{13}H_8\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Acetamino-diphenylmethan durch Einw. von Salpeterschwefelsäure bei 5—6° (DUVAL, *C. r.* **154**, 781). — F: 213°.

2. ***4-Amino-diphenylmethan, 4-Benzyl-anilin*** $C_{13}H_{13}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

4-Dimethylamino-diphenylmethan $C_{15}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 1323)*. *B.* Beim Kochen von 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylmethan mit wasserfreier Ameisensäure und wasserfreiem Natriumformiat (KOVACHE, *A. ch.* [9] **10**, 243).

α.α-Dichlor-4-dimethylamino-diphenylmethan, 4-Dimethylamino-benzophenonchlorid $C_{15}H_{15}NCl_2 = C_6H_5\cdot CCl_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht durch Kochen von 4-Dimethylamino-benzophenon mit einer Lösung von Oxalylchlorid in Petroläther oder in Äther und nachfolgendes Einleiten von Chlorwasserstoff in die Reaktionsflüssigkeit (STAUDINGER, *B.* **42**, 3980). — Die freie Base wurde nur in Lösung erhalten. Reagiert mit Dimethylanilin sofort unter Bildung von Malachitgrün. — $C_{15}H_{15}NCl_2 + HCl$. Weißer Niederschlag. Wird bei 90° rot und schmilzt bei 110—120° zu einer tiefroten Flüssigkeit. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit; löst sich in Wasser mit orangeroter Farbe, die in der Kälte langsam, rascher beim Erhitzen verschwindet, indem 4-Dimethylamino-benzophenon zurückgebildet wird. Färbt sich an der Luft tief orangerot.

3. ***α-Amino-diphenylmethan, Benzhydrylamin*** $C_{13}H_{13}N = (C_6H_5)_2CH\cdot NH_2$ *(S. 1323)*. *B.* In geringer Menge beim Leiten eines Gemisches von Diphenylcarbinol mit Ammoniak über ThO_2 bei 280° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **153**, 1205). Durch Reduktion von Benzophenonoxim mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel in alkoh. Lösung (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] **9**, 466). Durch Reduktion von Benzophenonoxim-O-methyläther mit Zinkstaub und Eisessig in der Wärme (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **23** II, 258; SEMPER, LICHTENSTADT, *B.* **51**, 934). Zur Bildung aus Formyl-benzhydrylamin durch Verseifung mit Salzsäure (LEUCKART, BACH, *B.* **19**, 2129) vgl. v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2194; DE LEEUW, *R.* **30**, 243. Aus 5.5-Diphenyl-hydantoin durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 230—300° (BILTZ, SEYDEL, *B.* **44**, 411). — Kp_{763}: 304,1° (korr.) (B., S.; B., S., HAMBURGER-GLASER, *A.* **428**, 217 Anm. 2); Kp_{23}: 175,5—176° (DE L.). — $C_{13}H_{13}N + HCl$. F: 293° (korr.; Zers.) (B., S., H.-G., *A.* **428**, 218). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Wasser, unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroin und Essigester (B., S.). — Pikrat $C_{13}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser), gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 205—206° (Zers.) (B., S.), 202° (Zers.) (AL.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Essigester, sehr wenig in Chloroform und Benzol, kaum löslich in Ligroin (B., S.).

α-Methylamino-diphenylmethan, Methylbenzhydrylamin $C_{14}H_{15}N = (C_6H_5)_2CH\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 1324)*. *B.* Durch Reduktion von Benzophenonoxim-N-methyläther mit Zinkstaub und Eisessig (SEMPER, LICHTENSTADT, *B.* **51**, 934).

α-Isopropylamino-diphenylmethan, Isopropylbenzhydrylamin $C_{16}H_{19}N = (C_6H_5)_2CH\cdot NH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Benzhydrylamin mit Isopropyljodid im Rohr auf 100° (DE LEEUW, *R.* **30**, 250). — Krystalle. F: 11,5°. Kp_{25}: 181,5—182°; Kp_{19}: 173°. D_4^{15}: 1,001. n_D^{15}: 1,5602. — $C_{16}H_{19}N + HCl + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). F: 213,5° bis 214°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol. — $C_{16}H_{19}N + HNO_3$. Würfel (aus Benzol). Schmilzt bei 107° unter Bildung von Isopropylbenzhydrylnitrosamin (DE L., *R.* **30**, 258). — Pikrat $C_{16}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln mit Krystallbenzol (aus Benzol). F: 189—190° (DE L., *R.* **30**, 260).

α-Anilino-diphenylmethan, Benzhydrylanilin, Phenylbenzhydrylamin $C_{19}H_{17}N = (C_6H_5)_2CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 1324)*. *B.* Aus Diphenyldiazomethan und Anilin auf dem Wasserbad (STAUDINGER, ANTHES, PFENNINGER, *B.* **49**, 1936). Aus Benzophenon-anil durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (SKITA, *B.* **48**, 1696). Aus Benzophenonoxim-N-phenyläther (S. 175) durch Reduktion mit Aluminiumamalgam (ANGELI, ALESSANDRI, AIAZZI-MANCINI, *R. A. L.* [5] **20** I, 553). Aus der Verbindung $(C_6H_5)_2CNa\cdot NNa\cdot C_6H_5$ (S. 175) durch Einw. von Wasser (SCHLENK, APPENRODT, MICHAEL, THAL, *B.* **47**, 483; SCH., D.R.P. 292310; *C.* **1916** II, 114; *Frdl.* **13**, 214). Aus N-Phenyl-N-benzhydryl-hydroxylamin durch Reduktion mit Zink und Essigsäure (AN., AL., AI.-M., *R. A. L.* [5] **20** I, 552). — Kp_{12}: 224—225° (SK.). — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Platin in essigsaurer Lösung bei 50° unter Druck Dicyclohexylmethan, Cyclohexylamin und Cyclohexyl-[α-cyclohexyl-benzyl]-amin (Hauptprodukt) (SK.). — Hydrochlorid. F: 202,5° (korr.) (SK.).

N-α-Phenäthyl-benzhydrylamin $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5)_2CH\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Benzhydrylbromid mit α-Phenäthylamin im Rohr auf 100° (DE LEEUW, *R.* **30**, 253). — Kp_{18}: 234,5—235°. $D_4^{12,6}$: 1,06. $n_D^{12,6}$: 1,5982. Löslich in Äther. — $C_{21}H_{21}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 232,5—234°. — Pikrat $C_{21}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3 + C_6H_6$. Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 184,5° (Zers.) (DE L., *R.* **30**, 260). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol.

Dibenzhydrylamin $C_{26}H_{23}N = [(C_6H_5)_2CH]_2NH$ *(S. 1324)*. *B.* Durch Reduktion von Benzophenonoxim mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel in alkoh. Lösung, neben Benzhydrylamin (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] **9**, 466). Durch Erhitzen von Benzhydrylamin mit Benzhydrylbromid auf 100° (DE LEEUW, *R.* **30**, 255). — F: 143°. Löslich in Alkohol und Äther. — Liefert bei der Einw. von unverdünntem Acetylchlorid bei ca. 30° eine additionelle Verbindung (s. u.) (DE L., *R.* **30**, 265); Einw. von Acetylchlorid in Äther: DE L. — $C_{26}H_{23}N + HCl$. Nadeln. F: 200—202° (Zers.) (DE L., *R.* **30**, 256). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Zersetzt sich an feuchter Luft. — Pikrat $C_{26}H_{23}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Methanol, Alkohol, Essigsäure oder Chloroform + Ligroin). F: 199—200° (DE L., *R.* **30**, 261). Krystallisiert aus Benzol mit Krystallbenzol. — Verbindung mit Acetylchlorid $C_{26}H_{23}N + C_2H_3OCl$. Krystalle (DE L., *R.* **30**, 265).

Dibenzhydrylanilin, Phenyldibenzhydrylamin $C_{32}H_{27}N = [(C_6H_5)_2CH]_2N \cdot C_6H_5$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Phenylbenzhydrylamin mit Benzhydrylbromid in Gegenwart von Chinolin auf 150—160° (STAUDINGER, MIESCHER, *Helv.* **2**, 573). Bei der Reduktion von „Tetraphenyl-N-phenyl-nitren" (S. 175) mit Aluminiumamalgam in Äther (ST., M.). — Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 160—161°. Etwas löslich in konz. Salzsäure oder Schwefelsäure; wird aus der Lösung durch Wasser wieder ausgefällt.

Tribenzhydrylamin $C_{39}H_{33}N = [(C_6H_5)_2CH]_3N$. *B.* Aus dem Benzhydrylaminsalz der Benzhydrylcarbamidsäure durch Erhitzen im Rohr auf 180—200° (FICHTER, BECKER, *B.* **44**, 3483). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 144°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol. Unlöslich in verd. Säuren.

N-Benzhydryl-isobenzaldoxim, Benzaldoxim-N-benzhydryläther $C_{20}H_{17}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot N(:O):CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Benzhydryl-hydroxylamin und Benzaldehyd (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **23** II, 132, 221). Aus β-Benzyl-β-benzhydryl-hydroxylamin durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in siedendem Äther (ANGELI, ALESSANDRI, AIAZZI-MANCINI, *R. A. L.* [5] **20** I, 554; A., *R. A. L.* [5] **23** II, 130, 221). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159°. — Bei der Einw. von Sonnenlicht findet Zersetzung statt. Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 in Essigsäure Benzophenon und Benzaldehyd.

α-Isopropylacetamino-diphenylmethan, N-Isopropyl-N-acetyl-benzhydrylamin $C_{18}H_{21}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropylbenzhydrylamin und Acetylchlorid in siedendem Äther (DE LEEUW, *R.* **30**, 264). — Krystalle (aus Ligroin). F: 89,5°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

α-Benzamino-diphenylmethan, Benzoyl-benzhydrylamin $C_{20}H_{17}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 1325)*. F: 172° (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **23** II, 259).

Benzhydrylcarbamidsäure $C_{14}H_{13}O_2N = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CO_2H$. *B.* Das Benzhydrylaminsalz entsteht beim Einleiten von CO_2 in eine äther. Lösung von Benzhydrylamin (FICHTER, BECKER, *B.* **44**, 3483). — Benzhydrylaminsalz $C_{14}H_{13}O_2N + C_{13}H_{13}N$. F: 165° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser. Gibt beim Erhitzen im Rohr auf 180—200° Tribenzhydrylamin.

Benzhydrylharnstoff $C_{14}H_{14}ON_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 1325)*. *B.* Durch Einw. von konzentriertem alkoholischem Ammoniak auf Benzhydrylcarbamidsäureazid im Rohr bei 100—110° (OLIVERI-MANDALÀ, CALDERARO, *G.* **43** I, 542). — Nadeln. F: 143°. Mäßig löslich in Chloroform und Essigester, schwer in Benzol und Äther.

N-Phenyl-N'-benzhydryl-harnstoff $C_{20}H_{18}ON_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Anilin auf Benzhydrylcarbamidsäureazid in absol. Alkohol im Rohr bei 90° (OLIVERI-MANDALÀ, CALDERARO, *G.* **43** I, 542). — Krystalle (aus Alkohol). F: 208—209°. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, sehr wenig in Benzol, Ligroin und Äther, unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

Benzhydrylcarbamidsäureazid $C_{14}H_{12}ON_4 = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus Diphenylketen in Benzol und Stickstoffwasserstoffsäure in absol. Äther auf dem Wasserbad (OLIVERI-MANDALÀ, CALDERARO, *G.* **43** I, 541). — Nadeln (aus Benzol). F: 121—123°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Essigester, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Liefert bei der Einw. von konzentriertem alkoholischem Ammoniak im Rohr bei 100—110° Benzhydrylharnstoff, bei der Einw. von Anilin in Alkohol im Rohr bei 90° N-Phenyl-N'-benzhydryl-harnstoff.

N-Isoamyl-N'-benzhydryl-thioharnstoff $C_{19}H_{24}N_2S = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Benzhydrylsenföl und Isoamylamin (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2196). — F: 110°.

N-Phenyl-N'-benzhydryl-thioharnstoff $C_{20}H_{18}N_2S = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 1325)*. F: 181° (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2196).

N.N'-Dibenzhydryl-thioharnstoff $C_{27}H_{24}N_2S = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzhydrylsenföl und Benzhydrylamin (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2196). — F: 211°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Äther.

4-Benzhydryl-thiosemicarbazid $C_{14}H_{15}N_3S = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus Benzhydrylsenföl und Hydrazin (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2196). — F: 144°.

4-Benzhydryl-1-benzal-thiosemicarbazid $C_{21}H_{19}N_3S = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Benzhydryl-thiosemicarbazid und Benzaldehyd in Alkohol (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2196). — Nadeln. F: 184°. Schwer löslich.

Benzhydrylisothiocyanat, Benzhydrylsenföl $C_{14}H_{11}NS = (C_6H_5)_2CH \cdot N:CS$ *(S. 1326)*. *B.* Man führt Benzhydrylamin durch aufeinanderfolgende Einw. von Schwefelkohlenstoff und Jod in eiskalter alkoholischer Lösung in N.N'-Dibenzhydryl-thiuramdisulfid (zähes gelbes Öl) über und behandelt dieses nacheinander mit Natriumäthylat und Jod in Alkohol in der Kälte (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2191, 2195). — Sehr leicht löslich in Ligroin und Äther, schwer in Alkohol.

N-Nitroso-N-isopropyl-benzhydrylamin, Isopropylbenzhydrylnitrosamin $C_{16}H_{18}ON_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Isopropylbenzhydrylamins und Natriumnitrit in Wasser (DE LEEUW, *R.* **30**, 250). — Gelbliche Krystalle (aus Ligroin). F: 82,5°.

N-Nitroso-N-α-phenäthyl-benzhydrylamin, α-Phenäthyl-benzhydryl-nitrosamin $C_{21}H_{20}ON_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des N-α-Phenäthyl-benzhydrylamins und Natriumnitrit in verd. Alkohol (DE LEEUW, *R.* **30**, 253). — Gelbliche Krystalle (aus Ligroin). F: 80,5°.

4. ***2'-Amino-4-methyl-diphenyl, 2-p-Tolyl-anilin*** $C_{13}H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

2'-Benzamino-4-methyl-diphenyl $C_{20}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 1326)*. Krystalle (aus Alkohol). F: 122° (v. BRAUN, *B.* **43**, 2881).

3. Amine $C_{14}H_{15}N$.

1. ***4-Amino-dibenzyl, α-Phenyl-β-[4-amino-phenyl]-äthan, 4-β-Phenäthyl-anilin*** $C_{14}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Benzamino-dibenzyl mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140—150° (v. BRAUN, DEUTSCH, KOSCIELSKI, *B.* **46**, 1514). — Blättchen (aus Äther + Petroläther). F: 48°. — $C_{14}H_{15}N + HCl$. Blättchen (aus sehr verd. Salzsäure). Bräunt sich bei 205°, F: 210°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser. — $2C_{14}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Schwärzt sich oberhalb 200°, F: 286—289°. Fast unlöslich in Wasser.

4-Benzamino-dibenzyl $C_{21}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Benzamino-1-[β-chlor-äthyl]-benzol durch Einw. von Benzol und Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (v. BRAUN, DEUTSCH, KOSCIELSKI, *B.* **46**, 1514). — F: 170—171°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther.

[4-β-Phenäthyl-phenyl]-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 155° (v. BRAUN, DEUTSCH, KOSCIELSKI, *B.* **46**, 1515). Leicht löslich in Alkohol.

N-Phenyl-N'-[4-β-phenäthyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{21}H_{20}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. F: 154° (v. BRAUN, DEUTSCH, KOSCIELSKI, *B.* **46**, 1515). Fast unlöslich in Alkohol.

2. ***α-Amino-dibenzyl, α-Amino-α.β-diphenyl-äthan, α.β-Diphenyl-äthylamin*** $C_{14}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH_2$.

α'-Chlor-α-amino-dibenzyl, β-Chlor-α-amino-α.β-diphenyl-äthan $C_{14}H_{14}NCl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus dem Hydrochlorid des Diphenyloxäthylamins durch Einw. von Phosphorpentachlorid in Acetylchlorid (DARAPSKY, SPANNAGEL, *J. pr.* [2] **92**, 293). — Öl. — Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen mit überschüssigem wasserfreiem Hydrazin, bei der Einw. der berechneten Menge Hydrazinhydrat in Alkohol oder bei der Einw. von alkoh. Kalilauge α.β-Diphenyl-äthylenimin $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \\ C_6H_5 \cdot CH \end{matrix} \!\!> NH$ (Syst. No. 3087). — $C_{14}H_{14}NCl + HCl$. Pulver. F: 233° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther. — Nitrat. Tafeln (aus Wasser). F: 185°. Schwer löslich in Wasser. — $2C_{14}H_{14}NCl + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 204°.

α'-Chlor-α-benzamino-dibenzyl, β-Chlor-α-benzamino-α.β-diphenyl-äthan $C_{21}H_{18}ONCl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des α'-Chlor-α-amino-dibenzyls durch Kochen mit Benzoylchlorid in Benzol (DARAPSKY, SPANNAGEL, *J. pr.* [2] **92**, 294). — F: 195°. Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

3. *α-Amino-α.α-diphenyl-äthan, α.α-Diphenyl-äthylamin, α-Methyl-benzhydrylamin* $C_{14}H_{15}N = (C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt Methyl-diphenyl-carbinol mit konz. Salzsäure und setzt das Reaktionsprodukt mit flüssigem Ammoniak um (BRANDER, *R.* **37**, 69). — Kp_{13}: 161—162°. Sehr wenig löslich in Wasser. — Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 200° α.α-Diphenyl-äthylen (B., *R.* **37**, 71). Verhalten des Hydrochlorids bei der Einw. von Natriumnitrit in siedendem Alkohol: B., *R.* **37**, 76. Verhalten bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff: B., *R.* **37**, 84. — $C_{14}H_{15}N + HNO_2$. F: 96° bis 97° (Zers.) (B., *R.* **37**, 74). Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, schwer in Äther.

α-Benzamino-α.α-diphenyl-äthan, Benzoyl-[α.α-diphenyl-äthylamin] $C_{21}H_{19}ON = (C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Amino-α.α-diphenyl-äthan und Benzoylchlorid in Äther (BRANDER, *R.* **37**, 78). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150,5° (geringe Zersetzung). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol, schwer löslich in Wasser und Äther.

Oxalsäure-äthylester-[α-methyl-benzhydrylamid], [α-Methyl-benzhydryl]-oxamidsäureäthylester $C_{18}H_{19}O_3N = (C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von α-Amino-α.α-diphenyl-äthan mit Oxalsäurediäthylester auf 140—150°, neben geringen Mengen Oxalsäure-bis-[α-methyl-benzhydrylamid] (BRANDER, *R.* **37**, 81). — Krystalle (aus Alkohol). F: 134°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Oxalsäure-amid-[α-methyl-benzhydrylamid], N-[α-Methyl-benzhydryl]-oxamid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Oxalsäure-äthylester-[α-methyl-benzhydrylamid] durch Einw. von flüssigem Ammoniak (BRANDER, *R.* **37**, 81). — F: 145°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Petroläther.

Oxalsäure-bis-[α-methyl-benzhydrylamid], N.N'-Bis-[α-methyl-benzhydryl]-oxamid $C_{30}H_{28}O_2N_2 = [(C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot NH\cdot CO-]_2$. *B.* Aus α-Amino-α.α-diphenyl-äthan und Oxalsäuredichlorid (BRANDER, *R.* **37**, 79). In geringer Menge beim Erhitzen von α-Amino-α.α-diphenyl-äthan mit Oxalsäurediäthylester auf 140—150° (B., *R.* **37**, 81). — Krystalle (aus Benzol oder Toluol). F: 228°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und in Wasser.

[α-Methyl-benzhydryl]-carbamidsäureäthylester $C_{17}H_{19}O_2N = (C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Amino-α.α-diphenyl-äthan und Chlorameisensäureäthylester in Äther (BRANDER, *R.* **37**, 89). — Nadeln (aus Petroläther). F: 66,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 180—185° α-Amino-α.α-diphenyl-äthan und wenig Harnstoff und Urethan.

[α-Methyl-benzhydryl]-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_2 = (C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des α-Amino-α.α-diphenyl-äthans durch Erhitzen mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (BRANDER, *R.* **37**, 83). — Krystalle (aus Alkohol). F: 206,5° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol.

4. *4'-Amino-2-methyl-diphenylmethan, [4-Amino-phenyl]-o-tolyl-methan* $C_{14}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

5-Nitro-4'-amino-2-methyl-diphenylmethan $C_{14}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 1328)*. *B.* Aus p-Tolylhydroxylamin, p-Nitro-toluol und konz. Schwefelsäure in der Kälte (BAMBERGER, *A.* **390**, 187). — F: 119—120°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und siedendem Benzol, schwer in siedendem Ligroin.

5-Nitro-4'-benzalamino-2-methyl-diphenylmethan $C_{21}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 1328)*. F: 94° (BAMBERGER, *A.* **390**, 188; vgl. a. GATTERMANN bei B., *A.* **390**, 188 Anm. 2).

5. *α-Amino-4-methyl-diphenylmethan, 4-Methyl-benzhydrylamin* $C_{14}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH_2$.

a) ***Optisch-aktive Form*** $C_{14}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH_2$. *B.* Aus der dl-Form durch Spaltung mit α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure (COHEN, MARSHALL, WOODMAN, *Soc.* **107**, 895). — Das Hydrochlorid liefert beim Erwärmen mit Natriumnitrit in wäßr. Lösung schwach linksdrehendes Phenyl-p-tolyl-carbinol. — Hydrochlorid. F: 252—254°. Löslich in Wasser. — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 208°.

b) ***dl-Form*** $C_{14}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH_2$ *(S. 1328)*. *B.* Durch Reduktion von Phenyl-p-tolyl-ketoxim mit Natrium und siedendem Alkohol (COHEN, MARSHALL, WOODMAN, *Soc.* **107**, 894). — Hydrochlorid. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 260°.

α-Methylamino-4-methyl-diphenylmethan $C_{15}H_{17}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion der beiden Phenyl-p-tolyl-ketoxim-N-methyläther mit Zinkstaub und Eisessig (SEMPER, LICHTENSTADT, *B.* **51**, 940). — $C_{15}H_{17}N + HCl$. Krystalle (aus Essigester oder Petroläther). F: 199—201°.

4. Amine $C_{15}H_{17}N$.

1. ***α-Phenyl-γ-[2-amino-phenyl]-propan*** $C_{15}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von α-Phenyl-γ-[2-benzamino-phenyl]-propan mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170° (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2186). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{15}: 208—212° (geringe Zers.). — $C_{15}H_{17}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 205°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

α-Phenyl-γ-[2-dimethylamino-phenyl]-propan $C_{17}H_{21}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von α-Phenyl-γ-[2-amino-phenyl]-propan mit Methyljodid in Sodalösung (v. BRAUN, DEUTSCH, KOSCIELSKI, *B.* **46**, 1520). — Sehr zähes Öl. Kp_{17}: 177—183°.

α-Phenyl-γ-[2-(4-nitro-benzalamino)-phenyl]-propan $C_{22}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Gelbe Blättchen. F: 59° (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2187). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

α-Phenyl-γ-[2-benzamino-phenyl]-propan $C_{22}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1³-Chlor-2-benzamino-1-propyl-benzol durch Einw. von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2186). — Krystalle (aus Alkohol). F: 207°.

α-Phenyl-γ-[2-(3-nitro-benzamino)-phenyl]-propan $C_{22}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus α-Phenyl-γ-[2-amino-phenyl]-propan durch Einw. von 3-Nitro-benzoylchlorid (v. BRAUN, DEUTSCH, KOSCIELSKI, *B.* **46**, 1519). — F: 137°. Schwer löslich in Alkohol.

N-Phenyl-N'-[2-(γ-phenyl-propyl)-phenyl]-thioharnstoff $C_{22}H_{22}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol + Ligroin). F: 132° (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2187).

2. ***α-Phenyl-γ-[4-amino-phenyl]-propan*** $C_{15}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 . CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus 1³-Chlor-4-benzamino-1-propyl-benzol durch Behandeln mit Benzol und Aluminiumchlorid und nachfolgendes Verseifen mit Salzsäure bei 150° (v. BRAUN, DEUTSCH, KOSCIELSKI, *B.* **46**, 1517). — Gelbes Öl. Kp_{18}: 210—225° (geringe Zers.). — $C_{15}H_{17}N + HCl$. F: 195°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser.

α-Phenyl-γ-[4-dimethylamino-phenyl]-propan $C_{17}H_{21}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von α-Phenyl-γ-[4-amino-phenyl]-propan mit Methyljodid in Sodalösung, neben Trimethyl-[4-(γ-phenyl-propyl)-phenyl]-ammoniumjodid (v. BRAUN, DEUTSCH, KOSCIELSKI, *B.* **46**, 1519). Beim Erhitzen von Trimethyl-[4-(γ-phenyl-propyl)-phenyl]-ammoniumjodid im Vakuum (v. B., D., K.). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{17}: 221° bis 222°. Löslich in Äther.

Trimethyl-[4-(γ-phenyl-propyl)-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{18}H_{25}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Kochen von α-Phenyl-γ-[4-amino-phenyl]-propan mit Methyljodid in Sodalösung, neben α-Phenyl-γ-[4-dimethylamino-phenyl]-propan (v. BRAUN, DEUTSCH, KOSCIELSKI, *B.* **46**, 1519). — Jodid $C_{18}H_{24}N \cdot I$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 179—180°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther.

5. 6(?)-Amino-3.4.3'.4'-tetramethyl-diphenyl $C_{16}H_{19}N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 6(?)-Nitro-3.4.3'.4'-tetramethyl-diphenyl durch wiederholte Reduktion mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbad (CROSSLEY, HAMPSHIRE, *Soc.* **99**, 725). — Nadeln (aus Petroläther). F: 80°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Essigester, löslich in Alkohol. — $C_{16}H_{19}N + HCl$. Krystalle (aus verd. Salzsäure).

6. α-Phenyl-ζ-[2(oder 4)-amino-phenyl]-hexan $C_{18}H_{23}N = C_6H_5 \cdot [CH_2]_6 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

α-[2.4-Dinitro-phenyl]-ζ-[4(oder 2)-nitro-2(oder 4)-amino-phenyl]-hexan $C_{18}H_{20}O_6N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$. *B.* In sehr geringer Menge bei der Reduktion von α.ζ-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-hexan mit Ammoniumsulfid in Alkohol (v. BRAUN, DEUTSCH, KOSCIELSKI, *B.* **46**, 1524). — F: 126—127°. Löslich in verd. Alkohol.

9. Monoamine $C_nH_{2n-15}N$.

1. Amine $C_{13}H_{11}N$.

1. ***2-Amino-fluoren*** $C_{13}H_{11}N = C_{13}H_9 \cdot NH_2$ *(S. 1331)*. Gibt mit 1.3.5-Trinitro-benzol eine additionelle Verbindung vom Schmelzpunkt 114—115° (CADRE, SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1352).

2-[2-Chlor-benzalamino]-fluoren $C_{20}H_{14}NCl = C_{13}H_9 \cdot N:CH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Amino-fluoren mit 2-Chlor-benzaldehyd auf 100° (F. MAYER, LEVIS, *B.* **52**, 1649). — F: 128—129°.

7-Nitro-2-[2-chlor-benzalamino]-fluoren $C_{20}H_{13}O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_{13}H_8 \cdot N:CH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Erhitzen von 7-Nitro-2-amino-fluoren mit 2-Chlor-benzaldehyd auf 100° (F. MAYER, LEVIS, *B.* **52**, 1649). — Krystalle (aus Alkohol + Benzol). F: 230°.

2. ***9-Amino-fluoren*** $C_{13}H_{11}N = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! CH \cdot NH_2$ *(S. 1331)*. *B.* Das Acetat entsteht durch Reduktion von Fluorenonazin mit Zinkstaub und Eisessig (CURTIUS, KOF, *J. pr.* [2] **86**, 131; vgl. WIELAND, ROSEEU, *A.* **381**, 232). — $C_{13}H_{11}N + HCl$. F: 216—217° (W., R.).

9-Anilino-fluoren $C_{19}H_{15}N = C_{13}H_9 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenylen-diazomethan und Anilin auf dem Wasserbad (STAUDINGER, GAULE, *B.* **49**, 1956). — Krystalle (aus Aceton). F: 121°.

Di-fluorenyl-(9)-amin $C_{26}H_{19}N = (C_{13}H_9)_2NH$. *B.* Aus Fluorenonhydrazon durch Reduktion mit Natriumamalgam in absol. Alkohol (CURTIUS, KOF, *J. pr.* [2] **86**, 129). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 167°.

9-Acetamino-fluoren $C_{15}H_{13}ON = C_{13}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 1331)*. F: 260—261° (CURTIUS, KOF, *J. pr.* [2] **86**, 131).

2. Amine $C_{14}H_{13}N$.

1. ***2-Amino-stilben, α-Phenyl-β-[2-amino-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ *(S. 1332)*. *B.* Aus hochschmelzendem und niedrigschmelzendem 2-Nitro-stilben durch Reduktion mit Zinnchlorür und Eisessig + Salzsäure (STOERMER, PRIGGE, *A.* **409**, 35).

2. ***3-Amino-stilben, α-Phenyl-β-[3-amino-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

4.6-Dinitro-3-anilino-stilben $C_{20}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4.6-Dinitro-3-methyl-diphenylamin und Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin bei 180—190° (BORSCHE, FIEDLER, *B.* **46**, 2128). — Dunkelrote Blättchen (aus Eisessig). F: 182°.

3. ***4-Amino-stilben, α-Phenyl-β-[4-amino-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Nitro-stilben durch Reduktion mit Zinnchlorür in Eisessig-Chlorwasserstoff (PFEIFFER, SERGIEWSKAJA, *B.* **44**, 1110). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 151—152°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Färbt sich am Licht gelb. — $C_{14}H_{13}N + HCl$. Blättchen (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). Färbt sich beim Erhitzen braun und schmilzt bei 245—250° zu einer roten Flüssigkeit. Löslich in heißem Alkohol und heißem Eisessig. Färbt sich am Licht gelb.

4-Acetamino-stilben $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-stilben durch Kochen mit Acetanhydrid (PFEIFFER, SERGIEWSKAJA, *B.* **44**, 1112). — Krystalle (aus Alkohol). F: 225°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol und Eisessig, löslich in Äther, schwer löslich in Ligroin.

4-Benzamino-stilben $C_{21}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-stilben durch Erwärmen mit Benzoylchlorid (PFEIFFER, SERGIEWSKAJA, *B.* **44**, 1112). — Blättchen (aus Benzol). F: 244—245°. Schwer löslich in Benzol, Alkohol, Äther und Ligroin in der Hitze.

2-Nitro-4-[α-methyl-butyrylamino]-stilben $C_{19}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Nitro-4-amino-stilben mit Methyläthylessigsäurechlorid (PFEIFFER, *B.* **48**, 1792). — Citronengelbe Nädelchen (aus Benzol). F: 139°.

4′-Nitro-4-dimethylamino-stilben $C_{16}H_{16}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-phenylessigsäure mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin auf 120° (PFEIFFER, *B.* **48**, 1796). — Rote Blättchen (aus Benzol). F: 250—251°. Löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig mit gelber bis orangeroter Farbe. Die Lösung in Benzol fluoresciert gelb, auf Zusatz von Ligroin grün.

4. ***α-Amino-stilben, α-Amino-α.β-diphenyl-äthylen*** $C_{14}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot NH_2$ ist desmotrop mit Desoxybenzoinimid, Ergw. Bd. VII/VIII, S. 233.

α-[α-Benzyl-benzalamino]-stilben, Desoxybenzoin-[α-phenyl-styrylimid] $C_{28}H_{23}N = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Desoxybenzoin-imid durch tagelanges Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 115° (MOUREU, MIGNONAC, *C. r.* **159**, 152; *A. ch.* [9] **14**, 359). — Grünlichgelbe Flüssigkeit. Kp_2: 248—250°. — Wird durch verd. Salzsäure in Desoxybenzoin und Ammoniak gespalten.

3. Amine $C_{15}H_{15}N$.

1. ***γ-Amino-α.γ-diphenyl-α-propylen*** $C_{15}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH_2$.

α-Chlor-γ-[4-nitro-anilino]-α.γ-bis-[4-chlor-phenyl]-α-propylen $C_{21}H_{15}O_2N_2Cl_3 = C_6H_4Cl \cdot CCl:CH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Zur Konstitution vgl. STRAUS, *A.* **393**, 275. — *B.* Aus α.γ-Dichlor-α.γ-bis-[4-chlor-phenyl]-α-propylen und 4-Nitro-anilin in Benzol bei 70—80° (ST., ACKERMANN, *B.* **43**, 600). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 118—119° (ST., A.). Ziemlich schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (ST., A.). — Wird durch Erwärmen mit Eisessig und konz. Schwefelsäure unter Bildung von 4-Chlor-ω-[4-chlor-benzal]-acetophenon gespalten (ST., A.). Liefert bei der Einw. von heißer alkoholischer Natriumäthylat-Lösung oder methylalkoholischer Kalilauge eine bei 273—274° schmelzende Verbindung und andere Produkte (ST., A., *B.* **43**, 601; ST., *A.* **393**, 275 Anm. 2). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe (ST., A.).

2. ***6-Amino-1.2; 3.4-dibenzo-cycloheptadien-(1.3)*** $C_{15}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Carbäthoxyamino-1.2;3.4-dibenzo-cycloheptadien-(1.3) durch Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 150° (KENNER, *Soc.* **103**, 624). Aus dem Oxim des 1.2;3.4-Dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-ons-(6) durch Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol (K.). — Flüchtig mit Wasserdampf. — Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen 1.2; 3.4-Dibenzo-cycloheptatrien-(1.3.5). — $C_{15}H_{15}N + HCl$. Nadeln. F: 287°. Zersetzt sich bei ca. 300°. Mäßig löslich in verd. Salzsäure. — $2C_{15}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelber amorpher Niederschlag. F: 268°.

$\cdot CH_2 \diagdown CH \cdot NH_2$ / $\cdot CH_2 \diagup$

6-Acetamino-1.2; 3.4-dibenzo-cycloheptadien-(1.3) $C_{17}H_{17}ON = C_{15}H_{13} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 6-Amino-1.2;3.4-dibenzo-cycloheptadiens-(1.3) durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 140° (KENNER, *Soc.* **103**, 625). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147°.

6-Carbäthoxyamino-1.2; 3.4-dibenzo-cycloheptadien-(1.3) $C_{18}H_{19}O_2N = C_{15}H_{13} \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt das Hydrochlorid des 1.2;3.4-Dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-carbonsäure-(6)-hydrazids mit Isoamylnitrit in Alkohol in der Kälte und erhitzt das Reaktionsgemisch zum Sieden (KENNER, *Soc.* **103**, 624). — Prismen (aus Petroläther). F: 88°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 150° 6-Amino-1.2;3.4-dibenzo-cycloheptadien-(1.3).

10. Monoamine $C_nH_{2n-17}N$.

Amine $C_{14}H_{11}N$.

1. ***2-Amino-diphenylacetylen, 2-Amino-tolan*** $C_{14}H_{11}N = C_6H_5 \cdot C:C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

2′-Nitro-2-amino-diphenylacetylen, 2′-Nitro-2-amino-tolan $C_{14}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C:C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.2′-Dinitro-tolan durch Reduktion mit Phenylhydrazin in Xylol bei 125—150°, neben 2.2′-Diamino-tolan (RUGGLI, *A.* **412**, 8). — Rubinrote Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzol + Petroläther). F: 118—119°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Essigester, löslich in Petroläther. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Chlorwasserstoff in Eisessig 2.2′-Diamino-tolan. — **Hydrochlorid.** Niederschlag. Gibt beim Aufbewahren an der Luft oder beim Erwärmen Chlorwasserstoff ab und geht dabei in die freie Base über.

Bernsteinsäure-äthylester-[2-(2-nitro-phenylacetylenyl)-anilid] $C_{20}H_{18}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C:C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2′-Nitro-2-amino-tolan und Bernsteinsäure-äthylester-chlorid in siedendem Äther (RUGGLI, *A.* **412**, 11). — Gelbe, lichtempfindliche Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 122,5—123,5°. Zersetzt sich oberhalb 240°.

Bernsteinsäure-bis-[2-(2-nitro-phenylacetylenyl)-anilid], Succinyl-bis-[2′-nitro-2-amino-tolan] $C_{32}H_{22}O_6N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C:C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C:C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2′-Nitro-2-amino-tolan und Succinylchlorid in Äther (RUGGLI, *A.* **412**, 10). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). F: 227—229° (Zers.). Schwer löslich außer in Xylol und Nitrobenzol. — Färbt sich am Licht braun.

2. ***1-Amino-anthracen, Anthramin-(1), α-Anthramin*** $C_{14}H_{11}N = C_{14}H_9 \cdot NH_2$ (*S. 1335*). — **Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol** $C_{14}H_{11}N + C_6H_3O_6N_3$. Schwarze Nadeln (aus Alkohol). F: 206—207° (CADRE, SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1353).

3. ***2-Amino-anthracen, Anthramin-(2), β-Anthramin*** $C_{14}H_{11}N = C_{14}H_9 \cdot NH_2$ *(S. 1335)*. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 250274; *C.* **1912** II, 884; *Frdl.* **11**, 649. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitrobenzol $C_{14}H_{11}N + C_6H_3O_6N_3$. Schwarze Nadeln (aus Alkohol). F: 168,5—169° (CADRE, SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1353).

4. ***3-Amino-phenanthren, Phenanthrylamin-(3)*** $C_{14}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(S. 1337)*. Zur Existenz von zwei isomeren 3-Amino-phenanthrenen vgl. J. SCHMIDT, SAUER, *B.* **44**, 3247. — *B.* Zwei isomere Hydrojodide entstehen aus 3-Nitro-phenanthrenchinon bei der Reduktion mit Phosphor und rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr bei 140°; Trennung der beiden Hydrojodide durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser (SCH., S., *B.* **44**, 3247). — Höherschmelzendes Hydrojodid. Nadeln (aus Wasser). F: 244—245°. Liefert bei der Einw. von Natronlauge das bei 87° schmelzende 3-Amino-phenanthren. — Niedrigerschmelzendes Hydrojodid. Krystalle (aus Wasser). F: 140°. Liefert bei der Einw. von Natronlauge ebenfalls das bei 87° schmelzende 3-Amino-phenanthren.

NH_2

5. ***4-Amino-phenanthren, Phenanthrylamin-(4)*** $C_{14}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel *(vgl. S. 1338)*. Zur Einheitlichkeit vgl. J. SCHMIDT, HEINLE, *B.* **44**, 1501. — *B.* Aus 4-Nitro-phenanthren durch Reduktion mit Zinnchlorür und Eisessig + konz. Salzsäure oder mit Zinn und konz. Salzsäure (SCH., H., *B.* **44**, 1501). — Graue Krystalle (aus Ligroin). F: 105°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, sehr wenig in Ligroin. Die Lösungen fluorescieren in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet. — $C_{14}H_{11}N + HCl$. Nadeln (aus Wasser) (SCH., H.). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{14}H_{11}N + C_6H_3O_6N_3$. Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 195—196° (CADRE, SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1351). — Pikrat $C_{14}H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Grüne Nadeln (aus Alkohol). F: 216° (Zers.) (SCH., H.). — Pikrolonat $C_{14}H_{11}N + C_{10}H_8O_5N_4$. Grüne Nadeln (aus Alkohol). F: 195°; zersetzt sich bei ca. 232° (SCH., H.).

NH_2

4-Acetamino-phenanthren, N-Acetyl-phenanthrylamin-(4) $C_{16}H_{13}ON = C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-phenanthren durch Erwärmen mit Acetanhydrid (J. SCHMIDT, HEINLE, *B.* **44**, 1503). — Krystalle (aus Alkohol). F: 190°.

4-Benzamino-phenanthren, N-Benzoyl-phenanthrylamin-(4) $C_{21}H_{15}ON = C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-phenanthren und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (J. SCHMIDT, HEINLE, *B.* **44**, 1502). — Nadeln (aus Alkohol). F: 224°.

N-Phenyl-N'-[phenanthryl-(4)]-harnstoff $C_{21}H_{16}ON_2 = C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-phenanthren und Phenylisocyanat in Äther (J. SCHMIDT, HEINLE, *B.* **44**, 1503). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 219—220°, wird wieder fest und schmilzt dann bei 279—280°.

6. ***9-Amino-phenanthren, Phenanthrylamin-(9)*** $C_{14}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel.

NH_2

a) Höherschmelzende Form *(S. 1338)*. *B.* Aus 9-Nitro-phenanthren durch Reduktion mit Zinkstaub und methylalkoholischem Ammoniak, neben der niedrigerschmelzenden Form (J. SCHMIDT, HEINLE, *B.* **44**, 1498; SCH., STROBEL, *B.* **36**, 2514). Aus 9-Nitro-phenanthren durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure (SCH., H., *B.* **44**, 1500). Aus der niedrigerschmelzenden Form über das Acetylderivat (SCH., H., *B.* **44**, 1501). Trennung von der niedrigerschmelzenden Form durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol, in dem die höherschmelzende Form schwerer löslich ist. — F: 137—138°. — $C_{14}H_{11}N + HClO_4$. Graue Schuppen. F: 185° (SCH., H.). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{14}H_{11}N + C_6H_3O_6N_3$. Braune Nadeln (aus Chloroform). F: 220—221° (CADRE, SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1350). — Pikrolonat $C_{14}H_{11}N + C_{10}H_8O_5N_4$. F: 230—231° (Zers.) (SCH., H.).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. Krystalle (aus Alkohol). F: 104° (J. SCHMIDT, HEINLE, *B.* **44**, 1498). Leichter löslich in Alkohol als die höherschmelzende Form. — Liefert das gleiche Acetyl- und Benzoyl-Derivat und den gleichen N-Phenyl-N'-[phenanthryl-(9)]-harnstoff wie die höherschmelzende Form (SCH., H.). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{14}H_{11}N + C_6H_3O_6N_3$. Rote Krystalle (aus Chloroform). F: 104,5—105° (CADRE, SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1350). Leicht löslich in Chloroform. Wird durch Chlorwasserstoff nicht zersetzt.

Di-[phenanthryl-(9)]-amin $C_{28}H_{19}N = (C_{14}H_9)_2NH$ *(S. 1338)*. *B.* Aus Phenanthrol-(9) durch Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf dem Wasserbad (J. SCHMIDT,

LUMPP, *B.* 43, 792). — Hellbraune Masse. F: 370°[1]). Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe; Farbänderung auf Zusatz von Kaliumnitrat, Kaliumchlorat und Kaliumdichromat: SCH., L., *B.* 43, 796.

9-Acetamino-phenanthren, N-Acetyl-phenanthrylamin-(9) $C_{16}H_{13}ON = C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 1339).* — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{16}H_{13}ON + C_6H_3O_6N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus 90%igem Alkohol). F: 190° (CADRE, SUDBOROUGH, *Soc.* 109, 1350).

6-Chlor-9-amino-phenanthren, 6-Chlor-phenanthrylamin-(9) $C_{14}H_{10}NCl = C_{14}H_8Cl \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen von [6-Chlor-phenanthryl-(9)]-urethan mit alkoh. Kalilauge (NYLÉN, *B.* 53, 166). — Gelbliche Prismen und Nadeln (aus Alkohol). F: 141,2—142,2° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Hydrochlorid. Flocken. F: ca. 230°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Wasser.

6-Chlor-9-benzamino-phenanthren, N-Benzoyl-6-chlor-phenanthrylamin-(9) $C_{21}H_{14}ONCl = C_{14}H_8Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln der äther. Lösung von 6-Chlor-9-amino-phenanthren mit Benzoylchlorid und Natronlauge (NYLÉN, *B.* 53, 166). — Nadeln (aus Alkohol und Benzol). F: 257,5° (korr.). Schwer löslich in Äther.

[6-Chlor-phenanthryl-(9)]-carbamidsäureäthylester, [6-Chlor-phenanthryl-(9)]-urethan $C_{17}H_{14}O_2NCl = C_{14}H_8Cl \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 6-Chlor-phenanthren-carbonsäure-(9)-azid mit überschüssigem absol. Alkohol (NYLÉN, *B.* 53, 166). — Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 190°, F: 197,5° (korr.). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Wird durch siedende konzentrierte Salzsäure und siedende 50%ige Schwefelsäure nicht gespalten. Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht 6-Chlor-9-amino-phenanthren.

Bis-[3(oder 6)-brom-phenanthryl-(9)]-amin $C_{28}H_{17}NBr_2 = (C_{14}H_8Br)_2NH$. *B.* Aus 3 (oder 6)-Brom-9-oxy-phenanthren durch Erwärmen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf dem Wasserbad (J. SCHMIDT, LUMPP, *B.* 43, 792). — Braune Flocken. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe; Farbänderung nach Zusatz von Kaliumnitrat, Kaliumchlorat und Kaliumdichromat: SCH., L., *B.* 43, 797.

7. ***9-Aminomethylen-fluoren, β.β-Diphenylen-vinylamin*** $C_{14}H_{11}N = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!>\! C{:}CH \cdot NH_2$ ist desmotrop mit 9-Iminomethyl-fluoren $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!>\! CH \cdot CH{:}NH$, Ergw. Bd. VII/VIII, S. 259.

9-Äthylanilinomethylen-fluoren $C_{22}H_{19}N = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!>\! C{:}CH \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 9-Formyl-fluoren und Äthylanilin (WISLICENUS, RUSS, *B.* 43, 2725). — Gelbe Prismen (aus Alkohol oder Petroläther). F: 95—96°. Löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

Bis-[β.β-diphenylen-vinyl]-amin $C_{28}H_{19}N = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!>\! C{:}CH \cdot NH \cdot CH{:}C \!<\! \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!>\! CH \cdot CH{:}N \cdot CH{:}C \!<\! \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}$. *B.* Aus 9-Formyl-fluoren durch Einw. von Ammoniak in Äther (WISLICENUS, RUSS, *B.* 43, 2724). Aus 9-Iminomethyl-fluoren durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder durch Erhitzen mit Eisessig (W., R.). — Goldgelbe Prismen (aus Nitrobenzol). F: 316—317°. Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in alkoh. Kalilauge oder Natriumäthylat-Lösung mit intensiv bläulichroter Farbe, die beim Aufbewahren der Lösungen verschwindet.

11. Monoamine $C_nH_{2n-19}N$.

1. **3-[4-Amino-benzal]-inden** $C_{16}H_{13}N = \begin{matrix} CH{=\!=}CH \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4{-}C{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \end{matrix}$.

3-[4-Dimethylamino-benzal]-inden $C_{18}H_{17}N = \begin{matrix} CH{=\!=}CH \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4{-}C{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus Indenyl-(3)-magnesiumbromid und 4-Dimethylamino-benzaldehyd bei 90° (COURTOT, *A. ch.* [9] 4, 209). — Orangegelbe Krystalle (aus Methanol). F: 163°. Absorptionsspektrum der alkoh. Lösungen im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: C., *A. ch.* [9] 5, 204.

[1]) Vgl. den abweichenden Schmelzpunkt im *Hptw.*

2. Amine $C_{17}H_{15}N$.

1. ***1-[α-Amino-benzyl]-naphthalin, α-[Naphthyl-(1)]-benzylamin, [Phenyl-α-naphthyl-methyl]-amin*** $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH_2$ *(S. 1340). B.* Das Hydrochlorid entsteht aus den beiden Oximen des Phenyl-α-naphthyl-ketons durch Reduktion mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (BETTI, POCCIANTI, *R. A. L.* [5] **23** I, 345; *G.* **45** I, 377). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 56—59°[1]) (BERLINGOZZI, *G.* **50** I, 215, 323). — $C_{17}H_{15}N + HCl$. F: 275—278° (Zers.) (BETTI, P.).

2. ***2-[α-Amino-benzyl]-naphthalin, α-[Naphthyl-(2)]-benzylamin, [Phenyl-β-naphthyl-methyl]-amin*** $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus den beiden Oximen des Phenyl-β-naphthyl-ketons durch Reduktion mit Zinkstaub und siedender wäßrig-alkoholischer Salzsäure (POCCIANTI, *G.* **45** II, 118; *R. A. L.* [5] **24** I, 1137). — Öl. Leicht löslich in Äther. Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an und wird dabei fest. — $C_{17}H_{15}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 265—270° (Zers.). Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther. — Nitrat. F: 210° (Zers.). Schwer löslich in kaltem, löslich in siedendem Wasser. — Acetat $C_{17}H_{15}N + C_2H_4O_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127°.

2-[α-Benzamino-benzyl]-naphthalin $C_{24}H_{19}ON = C_{10}H_7\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-[α-Amino-benzyl]-naphthalin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (BETTI, POCCIANTI, *R. A. L.* [5] **23** I, 346; *G.* **45** I, 378). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182° (P., *G.* **45** II, 119; *R. A. L.* [5] **24** I, 1137). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

12. Monoamine $C_nH_{2n-21}N$.

1. Amine $C_{19}H_{17}N$.

1. ***4-Amino-triphenylmethan, 4-Benzhydryl-anilin*** $C_{19}H_{17}N = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

4-[Di-p-tolyl-amino]-triphenylmethan $C_{33}H_{29}N = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Triphenylchlormethan und Di-p-tolylamin in siedendem Benzol (WIELAND, DOLGOW, ALBERT, *B.* **52**, 897). Aus Di-p-tolyl-triphenylmethylamin durch Kochen mit Eisessig in Kohlensäure-Atmosphäre (W., D., A.). — Krystalle (aus Xylol oder aus Benzol + Alkohol). F: 217—218°.

2. ***α-Amino-triphenylmethan, Triphenylmethylamin*** $C_{19}H_{17}N = (C_6H_5)_3C\cdot NH_2$ *(S. 1343). B.* Durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Triphenylchlormethan in Benzol (STIEGLITZ, VOSBURGH, *B.* **46**, 2154; VOSBURGH, *Am. Soc.* **38**, 2085; BRANDER, *R.* **37**, 70). Aus α-Anilino-triphenylmethan durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 180° oder durch Kochen mit Ammoniumacetat in Eisessig (PETRENKO-KRITSCHENKO, GANDELMAN, Ж. **49**, 414; *C.* **1923** III, 666). — Kp_{14}: 223° (BR.). — Bei der Einw. von unterchloriger Säure in verd. Alkohol unter Eiskühlung erhält man Triphenylmethyldichloramin (V., *Am. Soc.* **38**, 2088). Liefert mit Brom in Chloroform bei Gegenwart von Natronlauge unter Eiskühlung Triphenylmethylbromamin (ST., V.; V.). Das Hydrochlorid liefert beim Kochen mit Natriumnitrit und Alkohol Äthyl-triphenylmethyl-äther (BR., *R.* **37**, 76). Triphenylmethylamin liefert beim Kochen mit Anilin α-Anilino-triphenylmethan (P.-K., G.).

α-Methylamino-triphenylmethan, Methyl-triphenylmethylamin $C_{20}H_{19}N = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 1344). B.* Aus Triphenylchlormethan und Methylamin in Benzol + Methanol (VOSBURGH, *Am. Soc.* **38**, 2090). — Hydrochlorid. F: 216°.

α-tert.-Butylamino-triphenylmethan, tert.-Butyl-triphenylmethylamin $C_{23}H_{25}N = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Durch Erhitzen von Triphenylchlormethan mit tert.-Butylamin in Benzol im Rohr zuerst auf 40°, dann allmählich auf 90—95° (BRANDER, *R.* **37**, 71). — Krystalle (aus Alkohol). F: 94,5°.

α-Anilino-triphenylmethan, Phenyl-triphenylmethylamin, Triphenylmethylanilin $C_{25}H_{21}N = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 1344). B.* Beim Kochen von Triphenylmethylamin mit Anilin (PETRENKO-KRITSCHENKO, GANDELMAN, Ж. **49**, 414; *C.* **1923** III, 666). Wurde einmal bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Benzoesäurephenylimidchlorid erhalten (BUSCH, FLEISCHMANN, *B.* **43**, 2556). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh.

[1]) Der von BUSCH, LEEFHELM (*J. pr.* [2] **77**, 15) zu 121° angegebene Schmelzpunkt bezieht sich vermutlich auf ein Gemisch von [Phenyl-α-naphthyl-methyl]-amin und Bis-[phenyl-α-naphthyl-methyl]-amin (BERLINGOZZI, *G.* **50** I, 323).

Ammoniak im Rohr auf 180° Triphenylmethylamin; beim Kochen mit Ammoniumacetat in Eisessig erhält man außerdem noch Triphenylcarbinol (P.-K., G.).

α-Äthylanilino-triphenylmethan, Äthyl-phenyl-triphenylmethylamin, Äthyl-triphenylmethyl-anilin $C_{27}H_{25}N = (C_6H_5)_3C\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-äthylanilid und Phenylmagnesiumbromid in Äther (BUSCH, FLEISCHMANN, *B.* **43**, 2554). — Prismen oder Täfelchen (aus Äther + Alkohol). F: ca. 92°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Äther und Benzol. — Zerfällt in alkoh. Lösung sehr leicht in Triphenylcarbinol und Äthylanilin.

α-Diphenylamino-triphenylmethan, Diphenyl-triphenylmethylamin, N-Triphenylmethyl-diphenylamin $C_{31}H_{25}N = (C_6H_5)_3C\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Triphenylmethyl und Tetraphenylhydrazin in siedendem Toluol unter Luftausschluß (WIELAND, *A.* **381**, 214). — Nadeln (aus Toluol). F: 172°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und kaltem Benzol. — Gibt in siedendem Benzol bei Gegenwart von salzsaurem Diphenylamin oder in siedendem Eisessig ohne Zugabe von salzsaurem Diphenylamin 4-Anilino-tetraphenylmethan (WIELAND, DOLGOW, ALBERT, *B.* **52**, 896). Wird beim Kochen mit Xylol unter Bildung von Triphenylmethyl gespalten (W.). Löslich in konz. Schwefelsäure unter Zerfall in Triphenylcarbinol und Diphenylamin (W.).

α-[Di-p-tolyl-amino]-triphenylmethan, Di-p-tolyl-triphenylmethylamin $C_{33}H_{29}N = (C_6H_5)_3C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Tetra-p-tolyl-hydrazin und Triphenylmethyl in siedendem Toluol unter Luftausschluß (WIELAND, *A.* **381**, 215). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 164°. — Zerfällt oberhalb 140° unter Bildung von Triphenylmethyl (W.). Gibt beim Kochen mit Eisessig in Kohlendioxyd-Atmosphäre 4-[Di-p-tolyl-amino]-triphenylmethan (WIELAND, DOLGOW, ALBERT, *B.* **52**, 897).

N-Triphenylmethyl-isobenzaldoxim, Benzaldoxim-N-triphenylmethyläther $C_{26}H_{21}ON = (C_6H_5)_3C\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. ANGELI, *R. A. L.* [5] **18** II, 40 Anm. 1. — *B.* Durch allmähliches Erhitzen von N-Triphenylmethyl-hydroxylamin und Benzaldehyd auf 120—140°, neben Triphenylcarbinol (STIEGLITZ, LEECH, *Am. Soc.* **36**, 293). — Krystalle (aus Alkohol). F: 114°. Löslich in Äther, Chloroform, Benzol und heißem Alkohol, schwer löslich in Ligroin.

α-Chloracetamino-triphenylmethan, Chloracetyl-triphenylmethylamin $C_{21}H_{18}ONCl = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Triphenylmethylamin und Chloracetylchlorid in Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 473). — Krystalle (aus Toluol). F: 201—202,5° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 315.

α-Benzamino-triphenylmethan, Benzoyl-triphenylmethylamin $C_{26}H_{21}ON = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Triphenylmethylamin und Benzoylchlorid in Äther (BRANDER, *R.* **37**, 78; VOSBURGH, *Am. Soc.* **38**, 2087). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160—162° (V.), 165,5° (B.).

Oxalsäure-äthylester-triphenylmethylamid, Triphenylmethyl-oxamidsäure-äthylester $C_{23}H_{21}O_3N = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$(?). *B.* Wurde einmal beim Erhitzen von Triphenylmethylamin mit Diäthyloxalat auf 190° erhalten (BRANDER, *R.* **37**, 82). — Krystalle (aus Benzol + Äther). F: ca. 155° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, schwer in Äther, fast unlöslich in Petroläther.

Oxalsäure-bis-triphenylmethylamid, N.N'-Bis-triphenylmethyl-oxamid $C_{40}H_{32}O_2N_2 = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C(C_6H_5)_3$. *B.* Aus Triphenylmethylamin und Oxalylchlorid in Äther (BRANDER, *R.* **37**, 80). — F: 349° (teilweise Zersetzung). Löslich in Benzol und Toluol, sehr wenig löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

Triphenylmethyl-carbamidsäureäthylester, Triphenylmethylurethan $C_{22}H_{21}O_2N = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Triphenylmethylamin und Chlorameisensäureäthylester in Äther (BRANDER, *R.* **37**, 89). — Krystalle (aus Petroläther). F: 112°. — Liefert bei kurzem Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 160° Triphenylmethylharnstoff.

Triphenylmethylharnstoff $C_{20}H_{18}ON_2 = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Triphenylmethylamins und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (BRANDER, *R.* **37**, 83). Bei kurzem Erhitzen von Triphenylmethylurethan mit alkoh. Ammoniak auf 160° (B., *R.* **37**, 91). — Krystalle (aus Alkohol). F: 234—235° (Zers.). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

N-Methyl-N'-triphenylmethyl-harnstoff $C_{21}H_{20}ON_2 = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylharnstoff und Triphenylchlormethan in siedendem Pyridin (v. MEYER, FISCHER, *J. pr.* [2] **82**, 522). — Nadeln. F: 263°.

N-Phenyl-N'-triphenylmethyl-harnstoff $C_{26}H_{22}ON_2 = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylharnstoff und Triphenylchlormethan in siedendem Pyridin (v. MEYER, FISCHER, *J. pr.* [2] **82**, 522). — Nadeln. F: 242°.

N.N'-Bis-triphenylmethyl-harnstoff $C_{39}H_{32}ON_2 = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C(C_6H_5)_3$. *B.* Aus Triphenylchlormethan und Harnstoff in siedendem Pyridin (v. MEYER, FISCHER, *J. pr.* [2] **82**, 522). — Krystalle (aus Alkohol).

Triphenylmethylthioharnstoff $C_{20}H_{18}N_2S = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus 3 Mol Thioharnstoff und 1 Mol Triphenylchlormethan in heißem Pyridin (v. MEYER, FISCHER, *J. pr.* [2] **82**, 523). — Prismen. F: 217°.

α-Methylchloramino-triphenylmethan, Methyl-triphenylmethylchloramin $C_{20}H_{18}NCl = (C_6H_5)_3C\cdot NCl\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-triphenylmethylamin durch Einw. von unterchloriger Säure in verd. Alkohol (VOSBURGH, *Am. Soc.* **38**, 2089). — Hellgelbe Masse (aus Chloroform). F: 102—104°. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung entsteht das Hydrochlorid des Methyl-triphenylmethylamins.

α-Dichloramino-triphenylmethan, N.N-Dichlor-triphenylmethylamin, Triphenylmethyldichloramin $C_{19}H_{15}NCl_2 = (C_6H_5)_3C\cdot NCl_2$. *B.* Durch Einw. von unterchloriger Säure auf Triphenylmethylamin in verd. Alkohol unter Eiskühlung (VOSBURGH, *Am. Soc.* **38**, 2088). — F: 128°. — Liefert beim Erhitzen auf 132° und nachfolgenden Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Säure auf dem Wasserbad Benzophenon, Anilin und wenig 4-Chloranilin. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 132° erhält man Benzophenonanil.

α-Bromamino-triphenylmethan, N-Brom-triphenylmethylamin, Triphenylmethylbromamin $C_{19}H_{16}NBr = (C_6H_5)_3C\cdot NHBr$. *B.* Aus Triphenylmethylamin und Brom in Chloroform bei Gegenwart von Natronlauge unter Eiskühlung (STIEGLITZ, VOSBURGH, *B.* **46**, 2154; V., *Am. Soc.* **38**, 2085). — Krystalle (aus Ligroin). F: 63°. — Gibt beim Erhitzen mit Natronkalk auf 100—120° Benzophenonanil; bei der Einw. einer heißen Natriummethylat-Lösung entsteht daneben wenig Triphenylmethylamin. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung erhält man das Hydrochlorid des Triphenylmethylamins.

2-Chlor-α-anilino-triphenylmethan, Phenyl-[2-chlor-triphenylmethylamin] $C_{25}H_{20}NCl = C_6H_4Cl\cdot C(C_6H_5)_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Chlor-triphenylchlormethan und Anilin in Benzol (GOMBERG, VAN SLYKE, *Am. Soc.* **33**, 533). — Krystalle (aus Benzol). F: 121°.

4-Chlor-α-amino-triphenylmethan, 4-Chlor-triphenylmethylamin $C_{19}H_{16}NCl = C_6H_4Cl\cdot C(C_6H_5)_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von 4-Chlor-triphenylchlormethan in Benzol und wenig absol. Alkohol (VOSBURGH, *Am. Soc.* **38**, 2092). — Gummiartige Masse. — Hydrochlorid. F: 185—186°. — $2C_{19}H_{16}NCl + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. F: 155°.

4-Chlor-α-dichloramino-triphenylmethan, 4-Chlor-triphenylmethyldichloramin $C_{19}H_{14}NCl_3 = C_6H_4Cl\cdot C(C_6H_5)_2\cdot NCl_2$. *B.* Durch Einw. von unterchloriger Säure auf 4-Chlor-triphenylmethylamin unter Eiskühlung (VOSBURGH, *Am. Soc.* **38**, 2092). — Krystalle (aus Ligroin). F: 110—112°. — Gibt beim Erhitzen mit Natronkalk auf 150° Benzophenon-[4-chlor-anil] und 4-Chlor-benzophenon-anil.

4.4'-Dichlor-α-amino-triphenylmethan, 4.4'-Dichlor-triphenylmethylamin $C_{19}H_{15}NCl_2 = (C_6H_4Cl)_2C(C_6H_5)\cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von 4.4'-Dichlor-triphenylchlormethan in Benzol und wenig absol. Alkohol (MORGAN, *Am. Soc.* **38**, 2097). — Gibt bei der Einw. von unterchloriger Säure bei —2° 4.4'-Dichlor-triphenylmethylchloramin. — $C_{19}H_{15}NCl_2 + HCl$. Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 201°.

4.4'-Dichlor-α-chloramino-triphenylmethan, 4.4'-Dichlor-triphenylmethylchloramin $C_{19}H_{14}NCl_3 = (C_6H_4Cl)_2C(C_6H_5)\cdot NHCl$. *B.* Durch Einw. von unterchloriger Säure auf 4.4'-Dichlor-triphenylmethylamin in Chloroform bei —2° (MORGAN, *Am. Soc.* **38**, 2097). — Amorphe Masse. F: 55°. — Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk auf 160—180° und nachfolgenden Behandeln mit heißer wäßrig-alkoholischer Salzsäure 4-Chlor-benzophenon, 4.4'-Dichlor-benzophenon, Anilin und 4-Chlor-anilin.

2-Brom-α-anilino-triphenylmethan, Phenyl-[2-brom-triphenylmethylamin] $C_{25}H_{20}NBr = C_6H_4Br\cdot C(C_6H_5)_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Brom-triphenylchlormethan und Anilin in Benzol (GOMBERG, VAN SLYKE, *Am. Soc.* **33**, 535). — Krystalle. F: 126°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in heißem Petroläther und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol.

4'-Chlor-4-brom-α-amino-triphenylmethan, 4'-Chlor-4-brom-triphenylmethylamin $C_{19}H_{15}NClBr = C_6H_4Br\cdot C(C_6H_4Cl)(C_6H_5)\cdot NH_2$. *B.* Aus 4'-Chlor-4-brom-triphenylchlormethan durch Einw. von Ammoniak in Benzol (MORGAN, *Am. Soc.* **38**, 2100). — Liefert bei der Einw. von unterchloriger Säure unter Eiskühlung 4'-Chlor-4-brom-triphenylmethylchloramin. — $C_{19}H_{15}NClBr + HCl$. Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 196°.

4'-Chlor-4-brom-α-chloramino-triphenylmethan, 4'-Chlor-4-brom-triphenylmethylchloramin $C_{19}H_{14}NCl_2Br = C_6H_4Br\cdot C(C_6H_4Cl)(C_6H_5)\cdot NHCl$. *B.* Durch Einw. von unterchloriger Säure auf 4'-Chlor-4-brom-triphenylmethylamin in Chloroform unter Eis-

kühlung (MORGAN, *Am. Soc.* 38, 2100). — Halbfeste Masse. Löslich in Ligroin und Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk auf 200—210° und nachfolgenden Behandeln mit heißer wäßrig-alkoholischer Salzsäure 4-Chlor-benzophenon, 4-Brom-benzophenon, 4'-Chlor-4-brom-benzophenon, Anilin, 4-Chlor-anilin und 4-Brom-anilin.

4'.4''-Dichlor-2-brom-α-anilino-triphenylmethan, Phenyl-[4'.4''-dichlor-2-brom-triphenylmethylamin] $C_{25}H_{18}NCl_2Br = C_6H_4Br\cdot C(C_6H_4Cl)_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4'.4''-Dichlor-2-brom-triphenylchlormethan und Anilin in Benzol (GOMBERG, VAN SLYKE, *Am. Soc.* 33, 537). — Krystalle (aus Benzol). F: 212° (unter Grünfärbung). Löslich in heißem Benzol, schwer löslich in den übrigen Lösungsmitteln.

4'.4''-Dichlor-4-brom-α-anilino-triphenylmethan, Phenyl-[4'.4''-dichlor-4-brom-triphenylmethylamin] $C_{25}H_{18}NCl_2Br = C_6H_4Br\cdot C(C_6H_4Cl)_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4'.4''-Dichlor-4-brom-triphenylchlormethan und Anilin in Benzol (GOMBERG, VAN SLYKE, *Am. Soc.* 33, 538). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). Wird bei 178° grün, F: 182°. Löslich in Benzol, ziemlich leicht löslich in Äther, unlöslich in Alkohol und Ligroin.

2. **β-Amino-α.α.α-triphenyl-äthan, β.β.β-Triphenyl-äthylamin** $C_{20}H_{19}N = (C_6H_5)_3C\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(vgl. S. 1345)*. *B.* In geringer Menge durch Reduktion des Phenylhydrazons des Triphenylacetaldehyds mit Natriumamalgam und Eisessig im Überschuß (DANILOW, Ж. 51, 121; *C.* 1923 III, 761). — Krystalle. F: 130—131°. — $C_{20}H_{19}N + HCl$. F: 246°. — $2C_{20}H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Strohgelbe Blättchen. Sintert bei 160°, zersetzt sich bei 184°.

13. Monoamine $C_nH_{2n-23}N$.

α.α-Diphenyl-β-[4-amino-phenyl]-äthylen, 4'-Amino-α-phenyl-stilben $C_{20}H_{17}N = (C_6H_5)_2C:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

α.α-Diphenyl-β-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylen, 4'-Dimethylamino-α-phenyl-stilben $C_{22}H_{21}N = (C_6H_5)_2C:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd durch kurzes Erwärmen mit Diphenylketen auf 40—50° und Aufbewahren des Reaktionsgemisches bei Zimmertemperatur oder aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd durch Erhitzen mit Diphenylketen-Chinolin auf 120° (STAUDINGER, KON, *A.* 384, 93, 94). — Gelbe oder gelbgrünliche Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin im CO_2-Strom). F: 126—127°. Oxydiert sich leicht.

14. Monoamine $C_nH_{2n-27}N$.

α-Amino-diphenyl-naphthyl-(1)-methan, α-[Naphthyl-(1)]-benzhydrylamin, [Diphenyl-α-naphthyl-methyl]-amin $C_{23}H_{19}N = C_{10}H_7\cdot C(C_6H_5)_2\cdot NH_2$.

α-Anilino-diphenyl-naphthyl-(1)-methan $C_{29}H_{23}N = C_{10}H_7\cdot C(C_6H_5)_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenyl-α-naphthyl-methyl durch Einw. von Jod in Benzol und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Anilin (GOMBERG, SCHOEPFLE, *Am. Soc.* 41, 1662). Aus Diphenyl-α-naphthyl-chlormethan und Anilin (G., SCH.). — Krystalle. F: 151°. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung in Benzol erhält man Anilin und Diphenyl-α-naphthyl-chlormethan.

15. Monoamine $C_nH_{2n-29}N$.

1. **4-Amino-tetraphenylmethan, ω.ω.ω-Triphenyl-p-toluidin** $C_{25}H_{21}N = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

4-Anilino-tetraphenylmethan $C_{31}H_{25}N = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Triphenylchlormethan und Diphenylamin in siedendem Benzol (WIELAND, DOLGOW, ALBERT, *B.* 52, 895). Aus N-Triphenylmethyl-diphenylamin in siedendem Benzol in Gegenwart von salzsaurem Diphenylamin oder in siedendem Eisessig ohne Zugabe von salzsaurem Diphenylamin (W., D., A.). — Nadeln (aus Xylol). F: 242°. Löslich in heißem Benzol, heißem Xylol und Chloroform, sonst auch in der Wärme schwer löslich. — Wird durch CrO_3 in Eisessig

zu einem dunkelblauen Farbstoff oxydiert. Gibt mit Brom in Chloroform x.x.x-Tribrom-4-anilino-tetraphenylmethan.

x.x.x-Tribrom-4-anilino-tetraphenylmethan $C_{31}H_{22}NBr_3$. *B.* Aus 4-Anilino-tetraphenylmethan und Brom in Chloroform (WIELAND, DOLGOW, ALBERT, *B.* 52, 896). — Krystalle (aus Eisessig). F: 214—215°.

2. **4'-Amino-2-benzhydryl-diphenylmethan** $C_{26}H_{23}N = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

4'-Dimethylamino-2-[α-chlor-benzhydryl]-diphenylmethan $C_{28}H_{26}NCl = (C_6H_5)_2CCl\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf 4'-Dimethylamino-2-[α-oxy-benzhydryl]-diphenylmethan in Benzol (PÉRARD, *A. ch.* [9] 8, 32). — Blaßrosa Nadeln (aus Aceton). F: 149°. Unlöslich in Äther. — Bei der Einw. von Ammoniak erhält man das Ausgangsmaterial zurück.

16. Monoamine $C_nH_{2n-31}N$.

Amine $C_{26}H_{21}N$.

1. ***4-Amino-tetraphenyläthylen, 4-Amino-α.α'-diphenyl-stilben*** $C_{26}H_{21}N = (C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

4-Dimethylamino-tetraphenyläthylen, 4-Dimethylamino-α.α'-diphenyl-stilben $C_{28}H_{25}N = (C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzophenon durch Erhitzen mit Diphenylketen-Chinolin auf 150° (STAUDINGER, KON, *A.* 384, 106). — Krystalle (aus Essigester). F: 173°. — Oxydiert sich leicht.

2. ***2-Amino-9.10-diphenyl-9.10-dihydro-anthracen*** $C_{26}H_{21}N = C_6H_4{<}{CH(C_6H_5) \atop CH(C_6H_5)}{>}C_6H_3\cdot NH_2$.

2-Dimethylamino-9.10-diphenyl-9.10-dihydro-anthracen $C_{28}H_{25}N = C_6H_4{<}{CH(C_6H_5) \atop CH(C_6H_5)}{>}C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Dimethylamino-9.10-diphenyl-anthracen durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (PÉRARD, *A. ch.* [9] 8, 63). — Grünliche Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 240°. Löslich in Benzol, ziemlich wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin. — Oxydiert sich leicht an der Luft.

3. ***9-Phenyl-10-[4-amino-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen*** $C_{26}H_{21}N = C_6H_5\cdot CH{<}{C_6H_4 \atop C_6H_4}{>}CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

9-Phenyl-10-[4-dimethylamino-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen $C_{28}H_{25}N = C_6H_5\cdot CH{<}{C_6H_4 \atop C_6H_4}{>}CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 9-Phenyl-10-[4-dimethylamino-phenyl]-anthracen mit Natriumamalgam in siedendem Methanol (PÉRARD, *A. ch.* [9] 7, 379). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 184°. Löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin.

17. Monoamine $C_nH_{2n-33}N$.

1. Amine $C_{26}H_{19}N$.

1. ***2-Amino-9.10-diphenyl-anthracen*** $C_{26}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel.

C_6H_5 / $\cdot NH_2$ / C_6H_5

2-Dimethylamino-9.10-diphenyl-anthracen $C_{28}H_{23}N = C_{26}H_{17}\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Dimethylamino-anthrachinon in Benzol durch Erhitzen mit Phenylmagnesiumbromid und Magnesiumpulver in Äther (PÉRARD, *A. ch.* [9] 8, 61). — Grüne Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 264°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin. Die Lösung in Benzol fluoresciert grün. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam und siedendem Alkohol 2-Dimethylamino-9.10-diphenyl-9.10-dihydro-anthracen.

2. ***9-Phenyl-10-[4-amino-phenyl]-anthracen*** $C_{26}H_{19}N$, s. nebenstehende Formel.

C_6H_5 / $C_6H_4 \cdot NH_2$

9-Phenyl-10-[4-dimethylamino-phenyl]-anthracen $C_{28}H_{23}N = C_{26}H_{17}\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 1349)*. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf 2-[4-Dimethylamino-α-oxy-benzyl]-triphenylcarbinol (von PÉRARD ursprünglich als 4'-Dimethylamino-2-[α-oxy-benzyl]-triphenylcarbinol aufgefaßt) oder auf 2.2-Diphenyl-5-[4-dimethylamino-phenyl]-3.4-benzo-2.5-dihydro-furan in Benzol (PÉRARD, *C. r.* 143, 238; *A. ch.* [9] 7, 346, 376). — Die Lösung in Benzol fluoresciert grün. — Wird durch Natriumamalgam in siedendem Methanol zu 9-Phenyl-10-[4-dimethylamino-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen reduziert.

2. **[4-Amino-phenyl]-di-α-naphthyl-methan** $C_{27}H_{21}N = (C_{10}H_7)_2CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen von Di-α-naphthyl-carbinol mit Anilin-hydrochlorid in Eisessig (MAGIDSON, Ж. 47, 1303, 1307; *C.* 1916 II, 129; SCHMIDLIN, MASSINI, *B.* 42, 2391). Durch Erhitzen von Di-α-naphthyl-brommethan mit Anilin (MAG.). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 225° bis 226° (MAG.). Leicht löslich in heißem Benzol, Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther (MAG.). — Die Diazoverbindung liefert mit β-Naphthol einen roten Farbstoff (MAG.). — $C_{27}H_{21}N + HCl$. Hygroskopische Nadeln. F: 210—214°. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich am Licht (MAG.). — $C_{27}H_{21}N + H_2SO_4$. Hygroskopische Nadeln. F: 325° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig unter teilweiser Zersetzung, unlöslich in Wasser, Äther und Kohlenwasserstoffen. Färbt sich am Licht rosa (MAG.).

3. **α.α.β-Triphenyl-δ-[4-amino-phenyl]-αγ-butadien** $C_{28}H_{23}N = (C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

α.α.β-Triphenyl-δ-[4-dimethylamino-phenyl]-α.γ-butadien $C_{30}H_{27}N = (C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus [4-Dimethylamino-benzal]-acetophenon durch Erhitzen mit Diphenylketen-Chinolin im Kohlendioxyd-Strom auf 130—140° (STAUDINGER ENDLE, *A.* 401, 287). Aus 3.3.6-Triphenyl-4-[4-dimethylamino-phenyl]-3.4-dihydro-pyron-(2 durch Erhitzen auf 200—210° (ST., E., *A.* 401, 291). — Dunkelgelbe Krystalle (aus Alkoho, + Äther). F: 138°.

Register.

Vorbemerkungen s. Hptw. Bd. I, S. 939, 941.

A.

B.

Bis- siehe auch Di-

C.

D.

Di- siehe auch Bis-.

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

E.

F.

G.

H.

I.

P.

U.

V.

W.

X.

Z.

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

Zu Bd. I des Ergänzungswerks.

Seite 237 Zeile 7 v. u. statt: „50—51,5°" lies: „50—50,5°".
„ 276 „ 10 v. u. statt: „Monophenylurethan (Carbanilsäureester) $C_{11}H_{15}O_4N$" lies: „Tris-phenylurethan (Carbanilsäureester) $C_{25}H_{25}O_6N_3$".
„ 391 „ 26 v. o. statt: „*B.* **32**, 884" lies: „*B.* **33**, 884".

Zu Bd. II des Ergänzungswerks.

Seite 241 Zeile 23 v. u. statt: „225" lies: „219".
„ 313 „ 21 v. o. statt: „höherschmelzende" lies: „bei 170° schmelzende".

Zu Bd. III/IV des Ergänzungswerks.

Seite 42 Zeile 27 v. o. und Seite 43, Zeile 2 v. u. statt: „Benzolazodicyandiamidin" lies: „Benzoldiazodicyandiamidin".
„ 87 „ 15 v. o. statt: „150°" lies: „130°".
„ 532 „ 16 v. u. nach: „Alkohol" füge ein: „bei Behandlung des Reaktions-Produktes mit Salzsäure".

Zu Bd. V des Ergänzungswerks.

Seite 108 Zeile 23/22 v. u. streiche: „— Bei Einw. von Natronlauge entsteht p-Fluorphenol (Sw., *C.* **1913** II, 760)".
„ 165 zwischen Zeile 12 u. 13 v. o. füge ein: „**3.6-Dibrom-2-nitro-1-methyl-benzol, 3.6-Dibrom-2-nitro-toluol** $C_7H_5O_2NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Brom-2-nitro-3-amino-toluol durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen Brom (Cohen, Dutt, *Soc.* **105**, 513). — Gelbe Krystalle. F: 78—80°."

Zu Bd. VI des Ergänzungswerks.

Seite 79 Zeile 11 v. u. und Seite 84, Zeile 18 v. o. statt: „1957" lies: „1937".
„ 99 „ 2 und 5 v. o. statt: „Benzhydrylamin" lies: „Methyldiphenylamin".
„ 291 „ 14/13 v. u. statt: „119° (P., K., *Soc.* **101**, 1432)" lies: „115—117° (P., Littlebury, *Soc.* **89**, 1257)".
„ 292 „ 6 v. o. hinter: „in Chloroform)." schalte ein: „— Das Phenylurethan schmilzt bei 119°".
„ 309 nach Zeile 2 v. o. füge ein: „**2.4-Dinitro-1-acetoxy-naphthalin** $C_{12}H_8O_6N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylieren von 2.4-Dinitro-naphthol-(1) (Zincke, Krollpfeiffer, *A.* **408**, 311). Bei Einw. von Acetanhydrid auf Glutacondialdehyd-imid-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)-imid] (Z., K., *A.* **408**, 310). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 138—139°."

Zu Bd. VII/VIII des Ergänzungswerks.

Seite 13 Zeile 28 v. o. hinter: „*C.* **1910** II, 1377)" füge ein: „,186° (Haworth, Perkin, Wallach, *Soc.* **103**, 1239; *A.* **399**, 168)".
„ 236 „ 5/6 v. o. statt: „eine Verbindung $C_{15}H_{17}N$.... 199—201° schmilzt" lies: „α-Methylamino-4-methyl-diphenylmethan".

Seite 385 zwischen Zeile 25 u. 26 v. u. füge ein: „**Naphthochinon-(1.2)-methylimid-(2)-oxim-(1)** bezw. **N-Methyl-1-nitroso-naphthylamin-(2)** $C_{11}H_{10}ON_2 = CH_3\cdot N:C_{10}H_6:N\cdot OH$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot NO$. *B.* Durch Zusatz von alkoh. Chlorwasserstoff zu einer alkoh. Suspension von N-Nitroso-N-methyl-β-naphthylamin bei 0° (MORGAN, EVENS, *Soc.* **115**, 1141). — Dunkelgrüne Platten (aus Aceton). F: 142°. — Beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure im Einschlußrohr auf 100° entsteht α.β-Naphthimidazol."

„ 437 Zeile 23 v. o. statt: „**4(oder 5 oder 8)-**" lies: „**5(oder 8)-**".

„ 437 „ 25 v. o. nach: „(Zers.)." schalte ein: „— Wird durch Chromsäure in siedendem Eisessig zu 5(oder 8)-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(1) oxydiert (BUTESCU, *B.* **46**, 213)".

„ 441 „ 3 v. u. statt: „anil-(1 oder 2)" lies: „anil-(1)".

„ 817, 1. Spalte streiche: „Verbindung $C_{15}H_{17}N$ 236".

Zu Bd. IX des Ergänzungswerks.

Seite 70 nach Zeile 2 v. o. füge ein: „**Benzoesäure-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)-ester]** $C_{17}H_{10}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{10}H_5(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-naphthol-(1) und Benzoesäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* **408**, 311). Bei Einwirkung von Benzoesäure auf Glutacondialdehyd-imid-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)-imid] in siedendem Alkohol (Z., K.). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 174°."

„ 141 Zeile 10 v. u. statt: „Eiswasser (FRANCHIMONT" lies: „siedende Kalilauge (VAN DORSSEN".

„ 266 „ 11 v. o. statt: „Natriumsulfit-Lösung" lies: „Natriumbisulfit-Lösung".

„ 376 „ 15—13 v. u. Der Artikel „Terephthalsäure-amid-nitril" ist durch folgenden zu ersetzen: „**Terephthalsäure-amid-nitril, p-Cyan-benzamid** $C_8H_6ON_2 = H_2N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Durch Kochen des Benzolsulfonats des p-Cyan-benzamidins mit Magnesiumhydroxyd und Wasser (ROUILLER, *Am.* **47**, 495). Entsteht anscheinend auch beim Erhitzen von Terephthalsäure-diureid unter 20 mm Druck bis auf 360° (PFANNL, DAFERT, *M.* **33**, 500). — Nadeln. F: 223° (R.)."

„ 444 „ 18 v. o. statt: „187°" lies: „198°."

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A. G., Würzburg.


HONI SOIT QUI MAL Y PENSE
DIEU ET MON DROIT